

# **Laskennallinen tutkimus nanotimantin NV-kidevirheen EPR-parametreista**

Pro gradu -tutkielma

Pauli Vähäkangas

Oulun yliopisto  
NMR-tutkimusyksikkö  
29. toukokuuta 2020

# Sisältö

<b>1</b>	<b>Johdanto</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Elektroniverhoteoria</b>	<b>6</b>
2.1	Bornin ja Oppenheimerin approksimaatio . . . . .	6
2.2	Hartreen ja Fockin approksimaatio . . . . .	7
2.3	Elektronikorrelaatio . . . . .	9
2.4	Häiriöteoria . . . . .	11
2.4.1	Møllerin ja Plessetin häiriöteoria . . . . .	12
2.5	Muita menetelmiä elektronikorrelaation käsittelyyn . . . . .	12
2.6	Tiheysfunktionaaliteoria . . . . .	13
2.6.1	Kohnin ja Shammin menetelmä . . . . .	14
2.7	Aaltofunktiomenetelmät . . . . .	18
2.7.1	CASSCF . . . . .	18
2.7.2	NEVPT2 . . . . .	19
2.8	Periodinen laskenta . . . . .	20
<b>3</b>	<b>Elektronin paramagneettinen resonanssi</b>	<b>22</b>
3.1	Spinhamiltoni . . . . .	23
3.1.1	Zeeman-ilmiö . . . . .	24
3.1.2	Mittaorigoriippuvuus . . . . .	25
3.1.3	Nollakenttäsilpouma . . . . .	26
<b>4</b>	<b>NV-kidevirheelle suoritettut laskut</b>	<b>28</b>
4.1	Geometrian optimointi . . . . .	28
4.1.1	Timantin hilavakion määrittäminen . . . . .	28
4.1.2	NV-defektin rakenne . . . . .	30
4.1.3	Klustereiden muodostaminen . . . . .	32
4.2	EPR-parametrit . . . . .	35
4.2.1	CAS-avaruuden valinta . . . . .	36
<b>5</b>	<b>Tulokset ja pohdintaa</b>	<b>40</b>
5.1	Zeeman-ilmiön laskut . . . . .	41
5.1.1	CASSCF-teorian mukaiset tulokset . . . . .	45
5.2	Nollakenttäsilpouman laskut . . . . .	47
5.2.1	Nollakenttäsilpouma CASSCF-teorian mukaisesti . . . . .	50
<b>6</b>	<b>Johtopäätökset</b>	<b>53</b>
	<b>Kirjallisuutta</b>	<b>55</b>

# Luku 1

## Johdanto

Teknologia on kehittynyt viimeisten vuosikymmenten aikana todella hurjaa vauhtia ja se on mullistanut elämämme. Uusimpana kehityssuuntana on ollut kvanttiteknologian hyödyntäminen, joka nimensä mukaisesti käyttää kvanttimekaanisia ilmiöitä teknisten systeemien toteuttamisessa. Mediassakin on ollut paljon puhetta kvanttietokoneesta, jossa perinteisen bitin sijasta käytetään kvanttimekaanista kaksitilasyhteistä, kubittia, minkä avulla voidaan saavuttaa tietyissä tehtävissä todella suuri nopeushyöty klassiseen tekniikkaan verrattuna. Tämän lisäksi useat tekniset komponentit pienenevät pienenemistään, esimerkiksi transistoreista puhuttaessa ollaan jo nanometrien mittakaavassa, jolloin kvanttimekaaniset ilmiöt tulevat entistä merkittävimmiksi sekä klassisten komponenttien toiminnan kannalta että uusien komponenttien valmistuksessa. Tekniikan kehityksessä on tärkeä löytää uusia materiaaleja, joista pystytään valmistamaan komponentteja uuden teknologian tarpeisiin.

Eräs viime vuosina paljon mielenkiintoa herättänyt systeemi on timantin hilarakenteessa esiintyvä kidevirhe, typpivakanssi (nitrogen-vacancy, NV), joka koostuu hiiliatomien korvaavasta typpi-atomista sekä sen vieressä olevasta tyhjästä hiiliatomien paikasta [1]. Puhtaassa timanttirakenteessa jokainen hiili muodostaa neljä kovalenttista sidosta ympärillä olevien hiiliatomien kanssa. Typpivakanssisysteemissä timanttirakenteesta tulee epäpuhtas ja kidevirheeseen ajatellaan liittyvän kuusi valenssielektronia, joista kolme ovat peräisin aukon ympärillä olevien kolmen hiiliatomien katkenneista kovalenttisista sidoksista. Aukon vieressä oleva typpi-atomisi sisältää myös yhden katkenneen sidoksen, jonka lisäksi tyypellä on vielä yksi valenssielektroni luovutettavaksi systeemiin. Näiden lisäksi kidevirheeseen liittyy vielä yksi ylimääräinen, hilarakenteesta otettu elektroni, joka luo systeemiin negatiivisen kokonaisvarauksen ( $NV^-$ ). Tässä työssä systeemistä käytetään pääosin englannin kielestä johdettua termiä NV-defekti (defect, kidevirhe). Vaikka NV-defekti esiintyy myös neutraalina sekä positiivisesti varattuna, tämä tutkimus keskittyy ainoastaan negatiivisesti varattuun kidevirheeseen, sillä se on ominaisuuksiltaan kaikkein mielenkiintoisin.

NV-defekti on yksi timantissa esiintyvistä värikeskuksista, jolla tarkoitetaan hilarakenteessa esiintyviä fluoresoivia poikkeamia [1]. Toisin sanoen NV-defekti pystyy emittoimaan absorboimaansa sähkömagneettista säteilyä näkyvän valon aallonpituudella. NV-defekti on yksi yleisimmistä timantin hilarakenteessa esiintyvistä kidevirheistä, mutta se on uniikki värikeskusten joukossa, sillä se on perusluonteeltaan magneettinen. Tämän lisäksi nanotimantissa esiintyvä-

sä NV-defektissä esiintyy kvanttimekaanisia ilmiöitä jopa huoneenlämpötilassa ja se on todella stabiili lämpötilan ja valon synnyttämien muutosten suhteen, vaikka kristallirakenteen koko olisi ainoastaan muutamia nanometrejä. NV-defektejä esiintyy luontaisesti suurimmassa osassa timantteja, vaikkakin niiden konsentraatio on usein liian pieni sovelluksia varten. Konsentraatiota on mahdollista kasvattaa korkeaenergisellä elektroni- tai ionisäteilyllä, joka luo timanttirakenteeseen aukkoja, sekä korkean lämpötilan lämpökäsittelyllä, jossa aukot siirtyvät typpi-atomin läheisyyteen diffuusion kautta [2].

Magneettinen luonne perustuu perustilan elektronirakenteeseen, jossa typen kaksi paritonta elektronia muodostavat triplettilan, sillä niille ei ole käyttöä sidoksissa puuttuvan hiiliatomin takia [1]. Tämän ansiosta kidevirheen luminesenssi-ilmiössä, jossa atomin viritystila purkautuu näkyvän valon aallonpituudella, emittoituvan säteilyn intensiteetti on kytkeytynyt systeemin spintilan kanssa. Kytkeytyminen on tapahtunut siten, että intensiteettiä voidaan muuttaa magneettikentän avulla, mitä kutsutaan magneto-optiseksi ominaisuudeksi. Näin ollen elektronirakenne sallii optisen spintilan alustamisen ja lukemisen, minkä ansiosta NV<sup>-</sup>-keskuksen energiatiloja voidaan kontrolloida helposti mikroaalloilla. NV-defektiä onkin käytetty prototyyppinä pistemäisistä kidevirheistä muodostetuissa kubiteissa sen spintilan helpon kontrolloinnin sekä sopivan elektronirakenteen takia. Kvanttitekologioissa, kuten kvanttilaskennassa ja -kommunikaatiossa tarvitaan yksittäisiä fotoneita, minkä takia luotettavan yksittäisten fotonien emittoijan (single-photon emitters, SPE) löytyminen on tärkeää [3]. Nanotimanttiin sijoitettu NV-keskus on stabiili systeemi jopa huoneenlämpötilassa, minkä ansiosta se on yksi lupaavimmista vaihtoehdoista SPE:n toteuttamiseen [4].

Koska NV-defekti on magneettinen, sitä on mahdollista käyttää magneettikentän sensorina, jonka toiminta perustuu systeemin energiatasojen muutoksiin ulkoisessa magneettikentässä [3]. Yksittäisen NV-defektin avulla voidaan havaita magneettikenttien muutokset jopa nanometrien resoluutiolla, mikä mahdollistaa systeemin käytön esimerkiksi pyyhkäisymikroskopiassa [5]. NV-defektin nollakenttäsilpouma riippuu myös ulkoisista olosuhteista, kuten lämpötilasta ja paineesta [6, 7], mikä mahdollistaa systeemin hyödyntämisen myös nanokokoisissa lämpömittareissa ja paineantureissa [1]. Pieni koko mahdollistaa systeemin sisällyttämisen todella paikallisiin näytteisiin, minkä ansiosta on mahdollista sijoittaa yksittäinen sensori soluseinän sisälle mittaamaan solupotentiaalia [1]. Fluoresoivan ominaisuutensa ansiosta systeemiä on mahdollista käyttää myös eräänlaisena biomerkkiaineena siten, että yksittäinen NV-defekti sijoitetaan esimerkiksi solun sisään tutkimuksia varten [8]. Timanttiin sijoitettuna NV-defekti ei ole biologisesti myrkyllinen, mikä puoltaa sen käyttöä elävien organismien tutkimuskäytössä.

Kemian, materiaalitutkimuksen, biologian ja lääketieteen aloilla ydinmagneettinen resonanssispektroskopia (nuclear magnetic resonance, NMR) on tärkeä tutkimustyökalu [9]. Nykyisillä NMR-spektroskopian menetelmillä ei kuitenkaan ole mahdollista päästä nanometrien mittakaavaan. Negatiivisen NV-defektin avulla voidaan havaita nanotimantin ulkopuolella olevien ytimien spinien muodostamia magneettikenttiä jopa huoneenlämpötilassa sijoittamalla yksittäinen defekti lähelle timantin pintaa [10, 11]. Huoneenlämpötilassa toimiva magneettikentän sensori antaa mahdollisuuden rakentaa skannaava laite nanomittakaavan magneettikuvaukseen (magnetic resonance imaging, MRI) [12].

Monet NV-defektin sovelluskohteet perustuvat samoihin tekniikoihin, joita käytetään elektronin paramagneettisessa resonanssispektroskopiassa (electron paramagnetic resonance, EPR) [13]. EPR-spektroskopia perustuu systeemin yksinkertaisesti miehitetyillä orbitaaleilla olevien elektronien, niin sanottujen parittomien elektronien vuorovaikutukseen ulkoisen magneettikentän kanssa. Jotta sovelluksia voitaisiin kehittää tehokkaasti, tulee teoreettinen ymmärrys käytettävistä menetelmistä sekä sovelluksen kohteena olevasta systeemistä olla hyvällä tasolla. Tässä työssä on tutkittu negatiivisesti varatun NV-defektin EPR-parametrejä laskennallisesti, millä on tärkeä osa systeemin fysikaalisten ominaisuuksien ymmärtämisessä. Laskennalliset tulokset ovat tärkeitä, sillä niiden avulla on mahdollista saada parempi ymmärrys monimutkaisesta kokeellisesta mitausdatasta [14] ja sitä kautta ymmärtää systeemin ominaisuudet ja mahdollisuudet hyötykäyttöön.

Aiemmissa laskennallisissa töissä NV-defektin EPR-parametreistä  $g$ -tensori on määritetty sekä periodisen [15] että klusterimallien [14, 16] avulla.  $D$ -tensorin määrittämisessä on myös käytetty klusterimallia [17] mutta suurin osa tutkimuksista on tehty periodisten mallien avulla [7, 15, 17–19]. Kaikki aiemmat laskennalliset työt perustuvat tiheysfunktionaaliteoriaan (density functional theory, DFT) [20], minkä takia on tärkeää käyttää myös aaltofunktioihin perustuvia laskentamenetelmiä, jotta saataisiin monipuolinen teoreettinen näkökulma EPR-parametrien laskennalliseen määrittämiseen. Lisäksi Seo ym. [19] ovat aiemmassa tutkimuksessaan todenneet useissa periodisella mallilla saaduissa tuloksissa käytettyjen PAW-pseudopotentiaalien sisältävän virheitä, jotka luultavasti kumoavat toisiaan, minkä takia näillä menetelmillä saadut tulokset eivät mahdollisesti ole täysin luotettavia. Periodisen mallin heikkoutena on mahdollisuus, että kidevirheen periodiset kuvat pääsevät vuorovaikuttamaan toistensa kanssa synnyttäen virheitä tuloksiin.

Tässä työssä on käytetty klusterimallinnusta, jonka avulla pystytään muodostamaan eristetty kidevirhe ja sitä kautta poistamaan vuorovaikutus eri kidevirheiden välillä, sekä hyödyntämään aaltofunktioihin perustuvia laskentamenetelmiä. EPR-parametreistä on laskennallisesti määritetty  $g$ - ja  $D$ -tensorit, jotka parametrisoivat Zeeman-ilmiön ja spin-ratakytkennän antaen hyvän yleiskuvan elektronisista siirtymistä EPR-spektrissä [21]. Negatiivisesti varattua NV-defektiä mallinnettiin kahdella erikokoisella, timanttirakenteen omaavalla klusterilla ja EPR-parametrit laskettiin käyttäen tiheysfunktionaali sekä täyden aktiiviavaruuden itsestään kentän (complete active space self-consistent field, CASSCF) [22] -teorioita. Tämän työn tulosten perusteella NV-defektin EPR-parametrien kuvaamiseksi tarvitaan riittävän suuri malli, sillä molempien teorioiden tasolla esiintyy epätarkkuuksia pientä mallia käytettäessä.

Tässä työssä saatu  $g$ -tensorin arvo on samaa suuruusluokkaa aiemman työn 35 ja 84 hiiliatomia sisältäviin klusterimalleihin perustuvien tulosten kanssa [16] jääden selvästi aiempien kokeellisten töiden [23–26] tuloksia pienemmiksi. Klusterimallinnuksen lisäksi aiemmassa laskennallisessa työssä [15] on hyödynnetty periodista mallinnusta yhdessä tiheysfunktionaaliteorian kanssa, minkä avulla on saatu  $g$ -tensorille lähempänä kokeellisia arvoja oleva tulos. Tässä työssä myös CASSCF-teorian avulla saadut  $g$ -tensorin tulokset jäivät systemaattisesti kokeellisia arvoja pienemmiksi eikä käytetyllä aktiiviavaruudella tai klusterilla havaittu käytännössä minkäänlaista riippuvuutta sen arvoon.

$D$ -tensorin osalta aiempia laskennallisia töitä on tehty pääasiassa tiheysfunktionaaliteorian

tasolla periodisen mallin avulla [7, 15, 17–19]. Periodisella mallilla saadut tulokset ovat pääasias-  
sa hyvin lähellä kokeellisia arvoja [23, 24, 26, 27], jotka ovat keskenään hyvin sopu-  
soinnussa. Bik-  
tagirov ym. [17] ovat lisäksi käyttäneet 86 hiiliatomia sisältävää klusterimallia  $D$ -tensorin mää-  
rittämisessä tiheysfunktioaaliteorian tasolla ja heidän tuloksensa sopivat hyvin yhteen kokeel-  
listen havaintojen kanssa. Tässä työssä tiheysfunktioaaliteorian tasolla jäätiin selvästi aiempia  
laskennallisia ja kokeellisia töitä pienempiin tuloksiin  $D$ -tensorin osalta, mutta CASSCF-teorian  
avulla tulokset lähestyivät aiempia töitä. Näin ollen tämän työn tulosten perusteella tiheysfunk-  
tioaaliteoria näyttää olevan parempi NV-defektin Zeeman-ilmiön kuvaamisessa, kun taas spin-  
ratakytkennän kuvaaminen onnistuu paremmin CASSCF-teorian avulla.

NV-defektin EPR-parametrien laskennalliseen tutkimukseen tämä työ antaa hyvää vertailu-  
kohtaa, sillä  $g$ - ja  $D$ -tensoreita ei ole tähän mennessä laskettu aaltofunktiomenetelmillä eikä näin  
suurella klusterimallilla. Yleisesti Zeeman-ilmiön ja spin-ratakytkennän teoreettinen ymmärtä-  
minen on tärkeää, sillä monet NV-defektin mahdolliset sovellukset perustuvat sen magneettisiin  
ominaisuuksiin ja erityisesti näihin ilmiöihin.

# Luku 2

## Elektroniverhoteoria

Tässä luvussa on esitelty teoreettinen tausta negatiivisesti varatun  $NV^-$ -defektin EPR-parametrien laskennallista määrittystä varten. Teoria pohjautuu pääasiassa Atkinsin ja Friedmanin kirjaan *Molecular Quantum Mechanics* [28] sekä teokseen Koch & Holthausen: *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* [29]. Mikäli muita lähteitä on käytetty, ne on ilmoitettu erikseen tekstissä.

### 2.1 Bornin ja Oppenheimerin approksimaatio

Monielektronisen systeemin Schrödingerin yhtälön ratkaiseminen analyttisesti on mahdotonta, minkä takia käytännössä kaikki elektronirakennelaskut ovat approksimaatioita. Ensimmäinen approksimaatio, joka tehdään systeemin Hamiltonin operaattorin yksinkertaistamiseksi, ottaa huomioon massaeron elektronien ja ytimien välillä. Tätä kutsutaan Bornin ja Oppenheimerin approksimaatioksi. Protonin massa on yli 1800-kertainen elektronin massa verrattuna, joten ydin voidaan useimmiten hyvällä tarkkuudella approksimoida staattiseksi objektiksi, joka luo ympärilleen sähköisen potentiaalin, jossa elektronit liikkuvat. Fysikaalisesti tällainen approksimaatio on järkevä, koska ytimen liikkuessa elektronit kokevat ytimen liikkeen välittömästi. Tämän avulla Schrödingerin yhtälön ratkaisua voidaan yksinkertaistaa huomattavasti vaihtamalla ajasta riippuva potentiaali staattiseksi potentiaaliksi.

Koska Bornin ja Oppenheimerin approksimaatio sallii ydinten kiinnittämisen tiettyyn paikkaan, niillä ei ole liike-energiaa ja kahden ytimen välinen Coulombin repulsiovoima on vakio. Tämä johtaa siihen, että elektronien ja ydinten Schrödingerin yhtälöt voidaan ratkaista erikseen. Elektronien Hamiltonin operaattori SI-yksiköissä on muotoa

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - j_0 \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{r_{Ii}} + \frac{1}{2} j_0 \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.1)$$

missä  $\hbar$  on redusoitu Planckin vakio,  $m_e$  elektronin massa,  $\nabla^2$  Laplacen operaattori,  $j_0 = e^2/4\pi\epsilon_0$  ja  $Z_I$  ytimen  $I$  järjestysluku. Ytimen  $I$  ja elektronin  $i$  välistä etäisyyttä kuvaa  $r_{Ii}$  ja kahden elektronin välistä etäisyyttä  $r_{ij}$ . Näin ollen saadaan muodostettua kolme termiä sisältävä Hamiltonin

operaattori, joista  $\hat{T}$  kuvaa elektronin kineettistä energiaa,  $\hat{V}_{Ne}$  ytimen ja elektronin välistä potentiaalienergiaa ja  $\hat{V}_{ee}$  kahden elektronin välistä potentiaalienergiaa.

## 2.2 Hartreen ja Fockin approksimaatio

Monielektronisen systeemin teoreettisen käsittelyn ongelmat johtuvat suurimmalta osin elektronien välisestä repulsiosta. Eräs tapa käsitellä tätä ongelmaa on olettaa jokaisen yksittäisen elektronin liikkuvan muista elektroneista ja ytimistä syntyvässä keskiarvoisessa elektrostaattisessa potentiaalissa. Tämä on lähtökohtana Hartreen ja Fockin approksimaatiossa (HF), jossa lisäksi otetaan huomioon kvanttimekaaninen vaihtoilmio. Laskennallisen kvanttikemian kannalta HF-approksimaatio on tärkeä, sillä moni kehittyneempi laskennallinen menetelmä perustuu tähän menetelmään.

Elektronin kokonisaaltofunktio käsittää sekä avaruudellisen että spin-osan. Koska elektroni on fermioni, Paulin kielto­säännön mukaan systeemin kokonisaaltofunktion tulee olla antisymmetrinen hiukkasten vaihdon suhteen. Jotta antisymmetrisyys ehto toteutuu, voidaan systeemin kokonisaaltofunktio kirjoittaa yksielektroniaaltofunktioiden antisymmetrisenä tulona, Slaterin determinanttina

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_{N_e}(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_{N_e}(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(N_e) & \varphi_2(N_e) & \dots & \varphi_{N_e}(N_e) \end{vmatrix}. \quad (2.2)$$

Slaterin determinantissa yksielektroniaaltofunktiota  $\varphi_i$  kutsutaan spin-orbitaaliksi, sillä se on aaltofunktion avaruusosan ja spin-osan tulo. Tekijä  $1/\sqrt{N!}$  on normituskerroin. HF-approksimaatiossa systeemin perustilan aaltofunktiota approksimoidaan yksittäisellä Slaterin determinantilla. Parhaan determinantin löytämiseksi hyödynnetään variaatioteoriaa, jonka mukaan millään Slaterin determinantilla ei voi olla pienempää energiaa, kuin systeemin todellinen perustilan energia. Varioimalla spinorbitaaleja pyritään löytämään matalimman kokonaisenergian omaava determinantti. Varioimisessa rajoituksena on, että spinorbitaalit pysyvät ortonormaaleina keskenään.

Käytännössä kokonaisenergian minimointi toteutetaan Hartreen ja Fockin yhtälöiden avulla, jotka voidaan kirjoittaa Fock-operaattorin ominaisarvoyhtälöinä

$$\hat{f}_1 \varphi_m = \varepsilon_m \varphi_m, \quad (2.3)$$

missä  $\varphi_m$  on yksittäinen spin-orbitaali ja  $\varepsilon_m$  kuvaa kyseisen orbitaalin energiaa. Fock-operaattori  $\hat{f}_1$  on yksielektroniooperaattori, joka on parittomia elektroneja sisältävälle avoinkuoriselle systeemille muotoa

$$\hat{f}_1^\gamma = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - j_0 \sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{r_{1I}} + \sum_l^{N_\gamma} [J_l^\gamma(1) - K_l^\gamma(1)] + \sum_k^{N_{\gamma'}} J_k^{\gamma'}, \quad (2.4)$$



missä  $\gamma = \alpha, \beta$ , jotka kuvaavat spinin alas- ja ylöstiltoja,  $\gamma' = \beta, \alpha$ ,

$$J_l(1)\psi_m(1) = j_0 \int \psi_l^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_l(2) d\tau_2 \psi_m(1) \quad (2.5)$$

on Coulombin operaattori ja

$$K_l^\gamma(1)\psi_m(1) = j_0 \int \psi_l^{\gamma*}(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_m(2) d\tau_2 \psi_l^\gamma(1) \quad (2.6)$$

on vaihto-operaattori, missä  $\psi_m$  on yksittäinen avaruudellinen aaltofunktio [30, 31].

Hartreen ja Fockin yhtälöiden ratkaisu joudutaan toteuttamaan iteratiivisen prosessin, niin sanotun itseytyvän kentän menetelmän (self-consistent field, SCF) avulla, jossa edellisen kierroksen ratkaisu on uuden kierroksen lähtötilanne. Iteratiivinen prosessi on välttämätön, koska Fock-operaattori  $\hat{f}_1$  riippuu spin-orbitaalien optimoitavista kertoimista. Iterointia toistetaan, kunnes orbitaalit eivät enää muutu kierrosten välillä.

Iteratiivinen prosessi alkaa siitä, että valitaan jokin kantajoukko  $\chi_o$ , joka pysyy muuttumattomana koko prosessin ajan ja jonka lineaarikombinaationa muodostetaan avaruudellinen aaltofunktio

$$\psi_m = \sum_{o=1}^{N_o} c_{om} \chi_o, \quad (2.7)$$

missä  $c_{om}$  on optimoitava kerroin. Yhtälön (2.7) mukainen aaltofunktio on approksimaatio, jossa molekyyliorbitaalien aaltofunktiot kirjoitetaan atomiorbitaalien lineaarikombinaationa. Tästä approksimaatiosta käytetään nimitystä LCAO (linear combination of atomic orbitals), minkä seurauksena Hartreen ja Fockin yhtälöt voidaan ratkaista matriisiyhtälönä. Sijoittamalla yhtälö (2.7) HF-yhtälöihin (2.3), kertomalla puolittain kantafunktion kompleksikonjugaatilla  $\chi_{o'}^*$  ja integroimalla koko avaruuden yli voidaan muodostaa joukko yhtälöitä, joita kutsutaan Roothaanin ja Hallin yhtälöiksi

$$\sum_{o=1}^{N_o} F_{o'o} c_{om} = \epsilon_m \sum_{o=1}^{N_o} S_{o'o} c_{om}. \quad (2.8)$$

Roothaanin ja Hallin yhtälöissä  $F_{o'o}$  on Fock-matriisin elementti

$$F_{o'o} = \int \chi_{o'}^*(1) f_1 \chi_o(1) d\tau_1 \quad (2.9)$$

ja  $S_{o'o}$  peittomatriisin elementti

$$S_{o'o} = \int \chi_{o'}^*(1) \chi_o(1) d\tau_1. \quad (2.10)$$

Näin tekemällä voidaan Roothaanin ja Hallin yhtälöt kirjoittaa yhdeksi matriisiyhtälöksi

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \epsilon \mathbf{S}\mathbf{c}, \quad (2.11)$$

missä  $\mathbf{c}$  on  $N \times N$  matriisi optimoitavia kertoimia,  $\epsilon$  on diagonaalinen, orbitaalienergiat sisältävä

matriisi,  $F$  on niin sanottu Fock-matriisi ja  $S$  peittomatriisi. Matriisiyhtälöstä (2.11) ratkaistaan kertoimet  $c$ , jotka ovat uuden iteraatiokierroksen lähtötilanne.

HF-approksimaation mukainen malli on riippuvainen siitä, onko systeemissä parittomia elektroneja. Jos kaikki orbitaalit ovat kaksinkertaisesti miehitettyjä ja parittomia elektroneja ei ole, systeemiä kutsutaan suljettukuoriseksi. Tällöin kahdella spinorbitaalilla on sama avaruudellinen osa, joka johtaa singlettitilaan ja orbitaalienergioiden degeneraatioihin, jotka johtuvat singlettitilan symmetriasta. Tällaisessa tapauksessa menetelmää kutsutaan rajoitetuksi Hartreen ja Fockin menetelmäksi (restricted Hartree-Fock, RHF). Jos systeemissä puolestaan on parittomia elektroneja, puhutaan avoinkuorisesta systemistä. Tällöin on mahdollista miehittää kaksinkertaisesti kaikki avaruudelliset orbitaalit pois lukien parittomien elektronien orbitaalit, jolloin menetelmää kutsutaan rajoitetuksi avoinkuoriseksi Hartreen ja Fockin menetelmäksi (restricted open-shell Hartree-Fock, ROHF). Toinen, yleisempi tapa avoinkuoristen systeemien käsittelyssä on sallia kaikille spin-orbitaaleille eri avaruusosa, jolloin rajoitetuissa menetelmissä ilmenevät spin-orbitaalien variaation rajoitukset poistuvat ja tuloksena saadaan pienempi tai yhtäsuuri aaltofunktion kokonaisenergia [32]. Tästä menetelmästä käytetään nimitystä rajoittamaton Hartreen ja Fockin menetelmä (unrestricted Hartree-Fock, UHF). UHF-menetelmässä Roothaenin ja Hallin yhtälöt kirjoitetaan erikseen molemmille spintiloille [30]:

$$\begin{aligned} F^\alpha c^\alpha &= \epsilon^\alpha S^\alpha c^\alpha \\ F^\beta c^\beta &= \epsilon^\beta S^\beta c^\beta, \end{aligned}$$

missä  $\alpha$  ja  $\beta$  kuvaavat spinin ylös- ja alastiloja, tässä järjestyksessä.

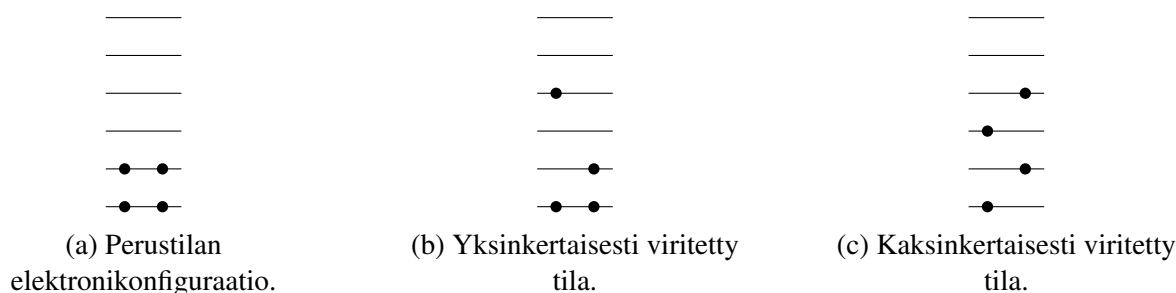
UHF-aaltofunktion heikkous on se, että se ei enää ole neliöllisen kokonaisspinoperaattorin  $S^2$  ominaisfunktio [32]. Tämä tarkoittaa sitä, että esimerkiksi singlettitilan  $S = 0$  UHF-aaltofunktio saattaa sisältää kontribuutioita korkeammilta multiplisiteettitiloilta  $2S + 1 = 3, 5, \dots$ . Vastaavasti duplettitilan  $S = 1/2$  aaltofunktiolla saattaa olla kontribuutioita multiplisiteettitiloille  $2S + 1 = 4, 6, \dots$ . Tästä tilojen sekoittumisesta käytetään nimitystä spinkontaminaatio. NV-defektin kokonaisspin  $S = 1$ , mikä johtaa multiplisiteettitilaan  $2S + 1 = 3$ , jota kutsutaan tripletiksi. Näin ollen avoinkuorisena systeeminä NV-defektin UHF-aaltofunktiossa voi olla kontribuutioita multiplisiteettitiloilta  $2S + 1 = 1, 3, 5, \dots$ .

## 2.3 Elektronikorrelaatio

Edellä kuvattu HF-menetelmä perustuu elektronien liikkeen keskiarvoistamiseen, minkä takia se ei ota huomioon yksityiskohtaisesti elektronien välistä Coulombin vuorovaikutusta. Kvanttimekaniikka aiheuttaa systeemiin niin kutsutun vaihtovuorovaikutuksen, joka on huomioitu HF-approksimaatiossa. Kuitenkaan HF-approksimaatio ei pysty huomioimaan muita elektronien jakaumaan vaikuttavia kvanttimekaanisia ilmiöitä, joista käytetään yleisesti nimitystä elektronikorrelaatio. Systeemin kokonaisenergiaan ja muihin ominaisuuksiin elektronikorrelaatiolla on kuitenkin merkitystä, minkä takia se on tärkeä ottaa huomioon laskennallisessa tutkimuksessa.

HF-menetelmässä äärellisestä kantajoukosta muodostetaan äärellinen määrä molekyyliorbi-

taaleja. Järjestämällä orbitaalit energieettisesti matalimmasta korkeimpaan ja miehittämällä matalimmat orbitaalit, saadaan muodostettua perustilan HF-aaltofunktio, joka on yksittäinen Slaterin determinantti. Perustilan aaltofunktiosta voidaan muodostaa virittyneitä determinanteja siirtämällä elektroneja korkeammille energiatasoille. Erilaisia elektronikonfiguraatioita on havainnollistettu kuvassa 2.1. Erilaisista Slaterin determinanteista muodostetaan symmetria-adaptoituneita lineaarikombinaatioita (configuration state function, CSF), joita käytetään systeemin aaltofunktion muodostamisessa.



Kuva 2.1: Erityyppisiä elektronikonfiguraatioita, joissa on neljä elektronia kuudella orbitaalilla.

Teoriassa systeemin perustilan aaltofunktio voidaan kirjoittaa eksaktisti lineaarikombinaationa kaikista mahdollisista  $N$ -elektronisista Slaterin determinanteista. Matemaattisesti lineaarikombinaatio on muotoa

$$\Psi = \sum_J C_J \Psi_J, \quad (2.12)$$

missä  $\Psi_J$  on  $J$ :s Slaterin determinantti ja  $C_J$  on optimoitava kerroin. Lineaarikombinaation kertoimet voidaan ratkaista hyödyntämällä variaatioteoriaa. Luonnon peruslakeihin ilman erityisiä oletuksia perustuvaa, niin kutsuttua *ab initio* -laskentamenetelmää, jossa aaltofunktio on kirjoitettu yhtälön (2.12) mukaisesti, kutsutaan konfiguraatiovuorovaikutukseksi (configuration interaction, CI). Sen avulla saadaan korrelaatiokäsittelyn puitteissa eksakti perustilan energia, Bornin ja Oppenheimerin approksimaation antamissa rajoissa. Eksaktin energian saavuttamiseksi täytyy lineaarikombinaatioon ottaa mukaan kaikki mahdolliset Slaterin determinantit ja käyttää täydellistä kantajoukkoa. Kun kaikki determinantit otetaan mukaan lineaarikombinaatioon, käytetään menetelmästä nimitystä full CI. Käytännössä suurimmassa osassa systeemeistä determinanttien määrä kuitenkin kasvaa niin suureksi, että full CI:tä ei ole mahdollista toteuttaa laskennallisesti, vaan determinanttien määrää joudutaan rajoittamaan. Eräs paljon käytetty rajoittamismenetelmä on sisällyttää kaikki yksin- ja kaksinkertaisesti viritetyt determinantit mukaan lineaarikombinaatioon, jolloin menetelmästä käytetään nimitystä CISD (CI singles and doubles). CI-menetelmän mukaisen energian ja Hartree-Fock -menetelmän mukaisen energian erotusta kutsutaan korrelaatioenergiaksi. CI onkin yksi menetelmä elektronikorrelaation huomioimiseksi ja sitä kautta se mahdollistaa systeemin tarkemman kuvaamisen.

Täydellinen kantajoukko on ääretön, jota ei kuitenkaan ole käytännössä mahdollista hyödyntää. Lisäksi suuri määrä determinantteja asettaa omat rajoituksensa käytännön laskentaan, sillä laskut ovat raskaita ja vaativat paljon muistia. Siksi on tärkeää ottaa huomioon systeemissä olevat

symmetriat, sillä sellaisten CSF:ien käyttö lineaarikombinaatioissa, jotka eivät ole symmetrialtaan sopivia tutkittavaan systeemiin, on turhaa ja ne voidaan jättää huomiotta. Kuitenkin aaltofunktion tarkkuutta ajatellessa täytyy muistaa, että CSF:t itsessään ovat muodostettu jostakin kantajoukosta. Tämän kantajoukon valinta aiheuttaa epätarkkuuksia aaltofunktioon ja sitä kautta kokonaisenergiaan ja kaikkiin systeemin ominaisuuksiin. Kantafunktioiden määrää lisäämällä voidaan tätä epätarkkuutta korjata laskennan lisääntyneen raskauden kustannuksella.

## 2.4 Häiriöteoria

Erilaiset systeemiin vaikuttavat häiriöt, esimerkiksi ulkoinen magneettikenttä, aiheuttavat systeemin energiatasoihin muutoksia. Jos muutokset ovat suhteellisen pieniä, voidaan energiatiilojen muutosten käsittelyssä käyttää häiriöteoriaa, jossa ajatuksena on lisätä häiriöttömän systeemin Hamiltonin operaattoriin häiriöstä syntyviä korjaustermejä.

Elektroni ulkoisessa magneettikentässä on esimerkki kaksitilasysteemistä, sillä elektronilla on kaksi eri energiatasoa. Ulkoista magneettikenttää voidaan ajatella häiriönä, joka aiheuttaa systeemin energiatiiloihin muutoksia seuraavalla tavalla:

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} (E_1^{(0)} + E_2^{(0)}) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_2^{(0)} - E_1^{(0)})^2 + 4\varepsilon^2}, \quad (2.13)$$

missä Hamiltonin operaattorin hermiittisyys ehdon nojalla

$$\varepsilon^2 = H_{12}H_{21} = |H_{12}|^2. \quad (2.14)$$

$H_{12}$  ja  $H_{21}$  ovat matriisimuotoisen Hamiltonin operaattorin häiriötä kuvaavia elementtejä ja  $E_1^{(0)}$  on ensimmäisen ja  $E_2^{(0)}$  toisen tilan häiriöttömät energiat. Kuten yhtälöstä (2.13) nähdään, häiriön vaikutuksesta energiatasot siirtyvät kauemmaksi toisistaan. Lisäksi voidaan huomata, että mitä pienempi kahden energiatiilan välinen energiaero on, sitä suurempi on häiriön vaikutus kyseisiin energiatiiloihin.

Yleensä häiriöteorian avulla lasketaan ensimmäisen ja toisen kertaluvun korjaukset systeemin energiaan. Ensimmäisen kertaluvun korjaus tilalle  $|0\rangle$  voidaan kirjoittaa muodossa

$$E_0^{(1)} = \langle 0 | H^{(1)} | 0 \rangle = H_{00}^{(1)}, \quad (2.15)$$

missä  $H^{(1)}$  on ensimmäisen kertaluvun häiriötä kuvaava Hamiltonin operaattori. Toisen kertaluvun korjaus puolestaan voidaan kirjoittaa muodossa

$$E_0^{(2)} = H_{00}^{(2)} + \sum_{n \neq 0} \frac{H_{0n}^{(1)} H_{n0}^{(1)}}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (2.16)$$

Toisen kertaluvun korjauksessa ensimmäinen termi voidaan ajatella kuvaavan keskiarvoista häiriötä, jonka toisen kertaluvun häiriö aiheuttaa häiriöttömään systeemiin, kun taas toinen termi kuvastaa ensimmäisen kertaluvun häiriön keskiarvoa systeemiin ottaen huomioon aaltofunktioon

syntyvän muutoksen ensimmäisessä kertaluvussa.

### 2.4.1 Møllerin ja Plessetin häiriöteoria

Toinen vaihtoehto elektronikorrelaation huomioimiseksi CI-menetelmän lisäksi perustuu häiriöteoriaan, jonka kehittivät Møller ja Plesset [33]. Heidän ajatuksensa oli muodostaa perustilan häiriötön Hamiltonin operaattori HF-menetelmän mukaisista Fock-operaattoreista. Tällöin Hamiltonin operaattori voidaan kirjoittaa muodossa

$$\hat{H}_{HF} = \sum_{i=1}^N \hat{f}_i, \quad (2.17)$$

missä  $\hat{f}_i$  on määritelty kuten yhtälössä (2.4). Ensimmäisen kertaluvun häiriötä kuvaava Hamiltonin operaattori saadaan häiriöttömän Hamiltonin operaattorin avulla

$$\hat{H}^{(1)} = \hat{H} - \hat{H}_{HF}, \quad (2.18)$$

missä  $\hat{H}$  on Bornin ja Oppenheimerin approksimaation mukainen Hamiltonin operaattori, joka on määritelty yhtälössä (2.1). Tällöin ensimmäisen kertaluvun häiriöksi saadaan

$$\hat{H}^{(1)}(i) = j_0 \sum_j \frac{1}{r_{ij}} - \sum_m [J_m^\gamma(i) - K_m^\gamma(i)] - \sum_l J_l^{\gamma'}(i), \quad (2.19)$$

missä summausindeksi  $m$  käy läpi kaikki miehityt molekyyliorbitaalit. Näin ollen saadaan toisen kertaluvun energiakorjaukseksi

$$E^{(2)} = \sum_{J \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H}^{(1)} | \Psi_J \rangle \langle \Psi_J | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_J^{(0)}}. \quad (2.20)$$

Kun toisen kertaluvun energiakorjaus otetaan huomioon, menetelmästä käytetään nimitystä MP2. Elektronikorrelaatio voidaan huomioida myös Møllerin ja Plessetin häiriöteoriassa kolmannen ja neljännen kertaluvun energiakorjauksen avulla, jolloin menetelmistä käytetään nimityksiä MP3 ja MP4. Korkeammilla kertaluvuilla laskenta muuttuu kuitenkin selkeästi monimutkaisemmaksi, mikä tuo oman haasteensa menetelmien käyttöön.

## 2.5 Muita menetelmiä elektronikorrelaation käsittelyyn

Edellä mainittut CI ja MP -menetelmät ovat eräitä tapoja käsitellä elektronikorrelaation vaikutusta tutkittavan systeemin ominaisuuksiin. Näiden lisäksi on olemassa muita menetelmiä, joista tärkeimpiä ovat monikonfiguraatio ja coupled-cluster -menetelmät.

CI-menetelmässä elektroneja viritetään HF-laskun mukaisesta perustilan elektronikonfiguraatiosta, mutta HF-laskussa saadut yhtälön (2.7) mukaiset kertoimet  $c_{om}$  pidetään muuttumattomina. Näin ollen ainoastaan yhtälön (2.12) mukaiset kertoimet  $C_J$  ovat CI-menetelmässä optimoinnin

kohteena. Tästä on kehitetty toisenlainen approksimaatio, jossa molemmat edellä mainitut kertoimet optimoidaan yhtä aikaa. Menetelmästä käytetään nimitystä monikonfiguraatio-SCF (multiconfiguration self-consistent field, MCSCF), joka parantaa tulosten tarkkuutta tietyissä systeemeissä, mutta on raskaampi toteuttaa laskennallisesti.

CI-menetelmässä viritettyjen aaltofunktioiden referenssinä eli perustilan aaltofunktiona toimii HF-approksimaation mukainen yksittäinen Slaterin determinantti. Menetelmää on mahdollista parantaa vaihtamalla referenssiksi MCSCF-aaltofunktio, joka sisältää useita determinantteja [32]. Toisin sanoen, kaikista MCSCF-aaltofunktion determinanteista muodostetaan kaikki mahdolliset elektronikonfiguraatiot, jota käytetään systeemin aaltofunktion muodostamisessa. Tästä menetelmästä käytetään nimitystä multireferenssi-CI (MRCI), mikä tuottaa tarkkoja aaltofunktioita, mutta niiden laskennallinen käsittely on todella raskasta.

Coupled-cluster (CC) -menetelmä perustuu klusterioperaattorin  $C$  käyttöön, jota hyödynnetään operaattorin eksponentiaalin  $e^C$  avulla. CC-menetelmässä aaltofunktio muodostetaan HF-aaltofunktion  $\Psi_0$  avulla

$$\Psi = e^C \Psi_0. \quad (2.21)$$

Eksponenttioperaattoria käytetään sen sarjakehitelmän

$$e^C = 1 + C + \frac{1}{2!}C^2 + \frac{1}{3!}C^3 \dots \quad (2.22)$$

avulla, missä klusterioperaattori  $C$  muodostuu elektronien viritysoperaattoreiden summasta. Toisin sanoen

$$C = C_1 + C_2 + C_3 + \dots + C_N, \quad (2.23)$$

missä  $C_1$  on yhden,  $C_2$  kahden ja  $C_3$  kolmen elektronin virittämisen kuvaava operaattori.  $C_N$  kuvaa tilannetta, jossa systeemin kaikki  $N$  elektronia ovat viritettynä. Tavallisesti CC-menetelmässä rajoitetaan  $C$  operaattorin termejä. Eräs yleisesti käytetty menetelmä sisällyttää operaattoriin yhden ja kahden elektronin viritykset (coupled cluster singles and doubles, CCSD), jolloin  $C = C_1 + C_2$ . Muita yleisiä approksimaatioita ovat CCD, jossa  $C = C_2$  ja CCSDT, jolloin  $C = C_1 + C_2 + C_3$ .

## 2.6 Tiheysfunktionaaliteoria

Eräs yleisesti käytetty menetelmä elektronirakenteen laskennalliseen tutkimukseen on tiheysfunktionaaliteoria (density functional theory, DFT), jonka perusajatuksena on korvata jokaisen yksittäisen elektronin koordinaatit sisältävä aaltofunktio tutkittavan systeemin elektronitiheydellä. Tämän avulla  $N$ :n elektronin koordinaatit voidaan korvata yhdellä 3-ulotteisella elektronitiheyden funktiolla, joka yksinkertaistaa ja samalla keventää laskentaa huomattavasti.

Hohenberg ja Kohn esittivät vuonna 1964 todistuksen [34], jonka mukaan perustilan elektronitiheys vastaa systeemin uniikkia ulkoista potentiaalia, jossa elektronit liikkuvat, ja sitä kautta voidaan määrittää elektronitiheydestä riippuva perustilan Hamiltonin operaattori systeemin omi-

naisuuksien laskemiseksi. Perustilan energia voidaan kirjoittaa elektronitiheyden funktionaalina

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} + F_{HK}[\rho_0], \quad (2.24)$$

missä  $\rho_0$  on perustilan elektronitiheyden funktio,  $V_{Ne}$  on elektronin ja ytimen välinen potentiaali, joka on osa tietyn systeemin uniikkia Hamiltonin operaattoria ja  $F_{HK}$  on systeemistä riippumaton, niin sanottu Hohenberg-Kohn -funktioaali. Hohenberg-Kohn -funktioaalin matemaattinen muoto on

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle, \quad (2.25)$$

missä  $T$  kuvaa systeemin kineettistä energiaa,  $E_{ee}$  elektronien välistä repulsiota ja  $\Psi$  perustilan aaltofunktiota. Yhtälön (2.25) perusteella perustilan aaltofunktio kytkeytyy elektronitiheyteen. Tämän perusteella Hohenberg ja Kohn esittivät ensimmäisen teoreemansa, joka antaa oikeutuksen tiheysfunktioaaliteorian käytölle systeemin perustilan elektronirakenteen laskennassa.

**Teoreema 1.** *Kaikki systeemin perustilan elektroniset ominaisuudet voidaan määrittää elektronitiheyden avulla.*

Ensimmäisestä teoreemasta ei käy ilmi mitään viitteitä sille, millainen systeemin elektronitiheys voisi olla. Tämän ongelman ratkaisussa olennainen osa on tiheysfunktioaaliteorian kulmakivi,  $F$ -funktioaali (2.25). Systeemistä riippumattomana funktionaalina voitaisiin sen avulla periaatteessa ratkaista eksaktisti Schrödingerin yhtälö kaikille monielektronisille systeemeille, mutta  $F$ -funktioaalin yleinen muoto ei ole tiedossa. Niinpä joudutaan etsimään kokeilemalla paras mahdollinen systeemin perustilan kuvaava elektronitiheys, joka voidaan saavuttaa variaatioperiaatteen avulla. Koska  $F$ -funktioaali kuvaa systeemin perustilan energiaa, matalin energia saavutetaan silloin, kun elektronitiheys vastaa tutkittavan systeemin todellista perustilan elektronitiheyttä. Tästä päästään Hohenbergin ja Kohnin toiseen teoreemaan.

**Teoreema 2.** *Millään elektronitiheydellä ei voida saada pienempää energiaa tutkittavalle systeemille, kuin sen todellinen perustilan energia.*

### 2.6.1 Kohnin ja Shamien menetelmä

Edellä kuvatut Hohenbergin ja Kohnin teoreemat näyttävät toteen sen, että elektronitiheyden avulla on mahdollista saada selville kaikki systeemin perustilan elektronirakenteen ominaisuudet. Kuitenkaan teoreemia ei voida suoraan hyödyntää laskennallisessa tutkimuksessa, sillä elektronitiheyden matemaattinen muoto puuttuu. Käytännön laskennan tarpeisiin Kohn ja Sham kehittivät menetelmän [20], jonka avulla voidaan hyödyntää tiheysfunktioaaliteoriaa käytännön laskennassa. Systeemin elektronitiheyden konstruoimiseksi tarvitsee muodostaa joukko yksielektroniaaltofunktioita. Näiden aaltofunktioiden löytämiseksi Kohn ja Sham kehittivät fiktiivisen referenssisysteemin, jossa elektronit eivät vuorovaikuta keskenään Coulombin sähköisen repulsion kautta. Tällöin elektronien liike voidaan kuvata staattisessa ulkoisessa potentiaalissa, joka on valittu siten että referenssisysteemin elektronitiheys vastaa todellisen systeemin elektronitiheyttä.

Vuorovaikuttamattomista elektroneista muodostetun referenssisysteemin käyttö on perusteltua, sillä voidaan osoittaa, että vuorovaikuttamattomien fermionien eksaktit aaltofunktiot ovat Slaterin determinantteja. Tällöin on mahdollista kirjoittaa referenssisysteemin Hamiltonin operaattori siten että se käyttää hyväkseen efektiivistä, paikallista potentiaalia  $V_s(\vec{r})$ , jolloin atomiyksiköissä Hamiltonin operaattori saa muodon

$$\hat{H}_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_s(\vec{r}_i). \quad (2.26)$$

Menetelmä on analoginen HF-approksimaation kanssa, mutta on tärkeää huomata, että HF-menetelmässä systeemin aaltofunktiota approksimoidaan Slaterin determinantilla, kun taas Kohnin ja Shamin menetelmän referenssisysteemissä Slaterin determinantti on eksakti aaltofunktio.

Fiktiivinen referenssisysteemi ei ole lähelläkään todellisen systeemin tarkkaa kuvausta elektronien välisen repulsion puuttuessa. Linkki todellisen ja referenssisysteemin välillä syntyy elektronitiheydestä, joka riippuu spin-orbitaaleista yhtälön

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (2.27)$$

mukaisesti. Tarkoitus on löytää sellainen ulkoinen potentiaali, jonka avulla muodostetut spin-orbitaalit tuottavat elektronitiheyden  $\rho_s$ , joka on sama todellisen systeemin perustilan elektronitiheyden  $\rho_0$  kanssa ja siten yhtälö (2.27) on voimassa.

Jotta voitaisiin löytää ehtoihin sopiva ulkoinen potentiaali, täytyy tarkastella todellisen systeemin energian kontribuutioita. Todellisen systeemin kokonaisenergia voidaan jakaa approksiimatiiviseen liike-energiaan  $T_s$ , missä elektronien vuorovaikutusta ei ole huomioitu, ytimen ja elektronin väliseen potentiaalienergiaan  $E_{Ne}$ , kahden elektronin väliseen klassiseen Coulombin repulsioon  $J$  sekä jäljelle jäävään, niin sanottuun vaihto-korrelaatioenergiaan  $E_{XC}$ , joka sisältää kvanttimekaanisista ilmiöistä syntyviä potentiaalienergian kontribuutioita sekä osan todellisen systeemin liike-energiasta. Näistä vaihto-korrelaatioenergia on ainoa kontribuutio, jonka matemaattista muotoa ei tunneta eksaktisti.

Kohnin ja Shamin menetelmässä spin-orbitaalit saadaan ratkaisemalla yksielektroniset yhtälöt

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (2.28)$$

missä

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{is}(\vec{r}) \quad (2.29)$$

on yksielektroninen Kohn-Sham -operaattori. Kun todellisen systeemin energia jaetaan edellä mainittuihin kontribuutioihin, voidaan minimienergian löytämiseksi soveltaa variaatioperiaatetta energian lausekkeeseen. Variaatioperiaatteen mukainen yhtälö, joka minimoi kokonaisenergian,



on muotoa

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[ \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \varphi_i = \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1) \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (2.30)$$

missä  $V_{XC}$  on vaihto-korrelaatiopotentialiaali, joka johtuu vaihto-korrelaatioenergiasta. Sen muotoa ei tiedetä tarkasti, minkä takia sitä joudutaan approksimoimaan vaihto-korrelaatioenergian funktionaaliderivaattana elektronitiheyden suhteen

$$V_{XC} \equiv \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho}. \quad (2.31)$$

Vertaamalla yhtälöä (2.30) referenssisysteemin Kohn-Sham -yhtälöihin (2.28) nähdään, että referenssisysteemin ulkoinen potentialiaali  $V_S$  on sama kuin todellisen systeemin efektiivinen potentialiaali  $V_{eff}$

$$V_S(\vec{r}) \equiv V_{eff}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}}. \quad (2.32)$$

Näin ollen referenssisysteemin ulkoinen potentialiaali koostuu ytimen ja elektronin välisestä potentialista, kahden elektronin välisestä klassisesta Coulombin potentialista sekä vaihto-korrelaatiopotentialista. Kuitenkin ulkoisen potentialin yhtälössä (2.32) esiintyvä Coulombin vuorovaikutusta kuvaava termi on riippuvainen spin-orbitaaleista, minkä takia Kohnin ja Shamin yhtälöt (2.30) joudutaan ratkaisemaan iteratiivisesti itseytyvän kentän menetelmän (SCF) avulla. Aluksi elektronitiheydelle annetaan jokin alkuarvaus, jonka avulla muodostetaan ulkoinen potentialiaali ja sen avulla ratkaistaan Kohnin ja Shamin yhtälöt. Ratkaisuna saadaan paremmat spin-orbitaalit, joista voidaan muodostaa parempi elektronitiheys. Tätä prosessia toistetaan, kunnes saavutetaan konvergenssi halutulla toleranssilla. Konvergoituneiden orbitaalien avulla voidaan muodostaa elektronitiheys, joka vastaa todellisen systeemin elektronitiheyttä.

Mullistava idea Kohnin ja Shamin kehittämässä menetelmässä on sisällyttää kaikki tuntematon vaihto-korrelaatioenergiaan. Mikäli vaihto-korrelaatioenergian ja -potentialin matemaattiset muodot tunnettaisiin tarkasti, pystyttäisiin monielektroninen Schrödingerin yhtälö ratkaisemaan eksaktisti tällä menetelmällä. Kuitenkaan näin ei ole vaan vaihto-korrelaatioenergiaa joudutaan approksimoimaan jollakin tavalla ja sen kuvaamiseen on kehitetty lukuisia eri funktionaaleja.

## Vaihto-korrelaatioenergia

Koska tiheysfunktionaaliteoriassa lasketaan eksaktisti niin paljon kuin mahdollista, teorian tarkkuus on riippuvainen vaihto-korrelaatiofunktionaalin laadusta. Tiheysfunktionaaliteorian heikkous on kuitenkin se, että ei ole tiedossa systemaattista tapaa parantaa tätä tulosten kannalta merkittävää funktionaalia. Tämän takia on erityisen tärkeä löytää sellainen approksimatiivinen funktionaali, joka kuvastaa tutkittavan systeemin todellista vaihto-korrelaatioenergiaa mahdolli-

simman hyvin.

Käytännössä kaikki vaihto-korrelaatiofunktionaalien approksimaatiot perustuvat hypoteettiin ajatukseen vakiotiheyksisestä elektronikaasusta (uniform electron gas). Tässä mallissa elektronit liikkuvat positiivisessa taustavarauksessa siten, että systeemin kokonaisvaraus on nolla ja elektronitiheys on kaikkialla vakio. Todellisille atomi- ja molekyyliysteemeille tämä on todella huono approksimaatio, sillä niissä elektronitiheys muuttuu hyvin nopeasti. Tiheysfunktionaali-teorian kannalta vakiotiheysinen elektronikaasu on tärkeä malli, sillä se on ainoa systeemi, jolle vaihto-korrelaatiofunktionaalin muoto tiedetään todella hyvällä tarkkuudella.

Vakiotiheyksisen elektronikaasumallin taustalla on oletus, että vaihto-korrelaatioenergia voidaan muodostaa paikallisen elektronitiheysapproksimaation (local density approximation, LDA) avulla. Siinä koko systeemin vaihto-korrelaatioenergia kirjoitetaan yksittäisen hiukkasen vaihto-korrelaatioenergialla, jota on painotettu sillä todennäköisyystiheydellä, että kyseisessä pisteessä on elektroni. Toisin sanoen, jokaisen pisteen vaikutus systeemin vaihto-korrelaatioenergiaan on asetettu samaksi, kuin kyseisen pisteen elektronitiheyden omaavassa vakiotiheyksisessä elektronikaasussa olisi. Matemaattisesti LDA-approksimaation mukainen vaihto-korrelaatioenergia on muotoa

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon(\rho(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (2.33)$$

Tämä voidaan laajentaa myös koskemaan sellaisia systeemeitä, joissa on parittomia spinejä. Tällöin elektronitiheyden sijaan käytetään kahta spintitiheysfunktia. Tällaisesta approksimaatiosta käytetään nimitystä paikallinen spintitiheysapproksimaatio (local spin density approximation, LSDA), jolle

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (2.34)$$

Approksimaatioina paikalliset elektroni- ja spintitiheysapproksimaatiot ovat hyvin radikaaleja eivätkä ne ole lähelläkään todellisen systeemin tilannetta. Kuitenkin on havaittu, että Hartree-Fock-approksimaation kanssa tulokset ovat vertailukelpoisia ja etenkin kiinteillä aineilla usein jopa parempia. Niitä voidaan parantaa varaustiheyden gradientin avulla, joka huomioi elektronitiheyden epähomogeenisyyden. Tällaisista menetelmistä käytetään nimitystä yleistetyn gradientin approksimaatio (generalized gradient approximation, GGA), joka on hyvin yleinen tiheysfunktionaali-teorian soveltamisessa.

Usein GGA-funktionaaleissa hyödynnetään redusoitua tiheysgradienttia, jota käytetään eräänlaisena epähomogeenisuusparametrina. Redusoitu gradientti annetaan argumentiksi funktiolle, jonka avulla pyritään kuvaamaan systeemin vaihto-korrelaatioenergiaa. Vaihto-korrelaatioenergian muodostavan funktion määrittämisessä voidaan käyttää empiirisiä numeerisia parametrejä, jotka havaitaan sovittamalla käyrä korreloituneilla aaltofunktio menetelmillä laskettuihin vaihto- ja korrelaatioenergioihin tai sovittamalla DFT-tuloksia kokeellisiin havaintoihin sekä yleistämällä sovituksen parametrit koskemaan kaikkia systeemeitä. Tämän lisäksi on kehitetty menetelmiä, joissa ei tarvitse käyttää havaintoihin sovitettuja parametrejä. Eräs parametrivapaa funktionaali on Perdewin, Burken ja Ernzerhofin kehittämä PBE-funktionaali [35].

Yleensä vaihto-korrelaatioenergian vaihto-osa on itseisarvoltaan merkittävästi suurempi kuin korrelaatio-osa, mikä on siinä mielessä hyvä asia, että vaihto-osan muodostama energia on mah-

dollista laskea eksaktisti Hartree-Fock -teorian tasolla. Tämän jälkeen ainoastaan elektronikorrelaation sisältävä energia, joka Hartree-Fock teoriasta puuttuu, täytyy laskea approksimatiivisesti. Eksaktin vaihto-osan käyttäminen yhdessä approksimoidun korrelaatio-osan kanssa toimii hyvin atomien kuvauksessa, mutta molekyylysysteemeille se tuottaa liikaa virhettä. Tämän takia on kehitelty niinsanottuja hybridifunktionaaleja, joissa eksaktia vaihto-osaa ja puhtaasti elektronitiheyteen perustuvaa vaihto-osaa sekoitetaan keskenään joillakin painokertoimilla. Pedrew, Burke ja Ernzerhof kehittivät myös hybridifunktionaalin, jossa eksaktia vaihto-osaa sekoitetaan GGA-funktionaalin kanssa siten, että eksaktin osan painokerroin on 0.25 [36]. Jos GGA-funktionaalin paikalla käytetään PBE-funktionaalia, kutsutaan syntynyttä hybridifunktionaalia PBE0:ksi, joka voidaan kirjoittaa muodossa

$$E_{XC}^{PBE0} = E_{XC}^{PBE} + 0.25(E_X^{HF} - E_X^{PBE}), \quad (2.35)$$

missä  $E_X^{HF}$  on eksakti, Hartree-Fock -teorian mukainen vaihtokontribuutio ja  $E_X^{PBE}$  sekä  $E_{XC}^{PBE}$  PBE-approksimaation mukaiset vaihto- ja vaihto-korrelaatioenergiat. PBE0:lla on saatu hyviä tuloksia ja sitä voidaan pitää hyvänä vaihtoehtona parhaillekin empiirisesti parametrisoiduille funktionaaleille.

## 2.7 Aaltofunktiomenetelmät

Hartreen ja Fockin teorian antamia tuloksia voidaan parantaa siihen pohjautuvilla kehittyneemmillä laskentamenetelmillä. Hartree-Fock -approksimaatiossa ei kuitenkaan huomioida elektronikorrelaatiota, jolla on tärkeä rooli elektronirakennelaskuissa. Kuten aiemmin mainittiin, CI-menetelmä on eräs tapa huomioida elektronikorrelaatio, jolloin aaltofunktio on yhtälön (2.12) mukainen lineaarikombinaatio viritetyistä Slaterin determinanteista. CI-menetelmän mukaista aaltofunktiota voidaan parantaa optimoimalla lineaarikombinaatiossa olevia kertoimia, mikä johtaa yhtälöjoukolle tehtyyn yhtäaikaiseen optimointiin. Tämä voidaan toteuttaa ratkaisemalla matriisiyhtälö

$$HC = EC, \quad (2.36)$$

missä  $C$  on lineaarikombinaation kertoimet sisältävä matriisi.

Viritetyt Slaterin determinantit muodostetaan Hartree-Fock -laskun avulla tuotetuista spin-orbitaaleista. Kun determinanteista muodostetaan lineaarikombinaatioita CI-menetelmässä, spin-orbitaaleja ei enää optimoida, minkä takia ainoa keino aaltofunktion parantamiseksi on lisätä viritettyjen determinanttien lukumäärää. Determinanttien määrän kasvaessa laskenta muuttuu kuitenkin nopeasti todella raskaaksi.

### 2.7.1 CASSCF

CI-menetelmän mukaista aaltofunktiota voidaan parantaa optimoimalla lineaarikombinaation lisäksi spin-orbitaaleja, joista on muodostettu lineaarikombinaatiossa käytettävät Slaterin determinantit. Tämän avulla saadaan muodostettua tarkempi kuvaus systeemin aaltofunktiosta, mutta

laskenta muuttuu selvästi raskaammaksi kaksinkertaisen optimoinnin takia. Tällaisia menetelmiä kutsutaan monikonfiguraatiomenetelmiksi, joista yksi esimerkki on CASSCF (complete active-space self-consistent field). Vaikka laskenta muuttuu raskaammaksi, tietyissä tilanteissa elektronitilaa ei ole mahdollista kuvata yhdellä Slaterin determinantilla, mutta monikonfiguraatiomenetelmien avulla tällaiset tilanteet ovat mahdollisia käsitellä.

CASSCF:ssä perusajatuksena on muodostaa CI-menetelmän mukaisen aaltofunktion avaruudellinen osa kolmesta eri ryhmästä. Ensimmäiseen ryhmään kuuluvat matalimman energian omaavat orbitaalit ja näitä orbitaaleja kutsutaan myös epäaktiivisiksi orbitaaleiksi. Epäaktiiviset orbitaalit sisällytetään lineaarikombinaatioon sellaisina Slaterin determinantteina, joissa jokainen orbitaali on kaksinkertaisesti miehitetty. Kolmannessa ryhmässä ovat korkeaenergiset orbitaalit, joita kutsutaan virtuaaliorbitaaleiksi, ja niiden muodostamisessa Slaterin determinanteissa jokainen orbitaali on miehittämätön. Toiseen ryhmään sisältyvät niinsanotut aktiiviset orbitaalit, jotka ovat energieettisesti epäaktiivisten ja virtuaaliorbitaalien välissä. Aktiivisista orbitaaleista muodostetaan kaikki spin- ja avaruussymmetrialtaan halutut viritetyt Slaterin determinantit, jotka sisällytetään lineaarikombinaatioon. Aktiivisten orbitaalien muodostamaa joukkoa kutsutaan myös aktiiviavaruudeksi ja sen valinta on tärkeässä osassa CASSCF-aaltofunktion muodostamisessa. CASSCF-menetelmän mukaisesti muodostetussa aaltofunktiossa optimoidaan lineaarikombinaation kertoimien lisäksi epäaktiiviset ja aktiiviset orbitaalit.

Aktiiviavaruuden käytön ideana on luoda tarkka kuvaus systeemin aaltofunktiosta mutta samalla pitää laskenta sellaisissa rajoissa, että se voidaan käytännössä toteuttaa. Jos aktiiviavaruuteen lisätään orbitaaleja, erilaisten elektronikonfiguraatioiden lukumäärä kasvaa hyvin nopeasti todella suureksi ja menetelmä muuttuu laskennallisesti hyvin raskaaksi. Näin ollen on erittäin tärkeää valita aktiiviavaruuteen sellaiset orbitaalit ja elektronit, jotka ovat olennaisia tutkittavan systeemin kuvaamisen kannalta.

## 2.7.2 NEVPT2

CASSCF-menetelmässä kaikki elektronien väliset vuorovaikutukset huomioidaan aktiiviavaruuden sisällä, mutta ulkopuolella vuorovaikutuksia ei huomioida samalla tavalla [37]. Tätä varten on kehitetty häiriöteoriaan perustuva menetelmä, jossa aktiiviavaruuden elektronien vuorovaikutukset laajennetaan koskemaan myös aktiiviavaruuden ulkopuolisia elektroneja. Tästä menetelmästä käytetään nimitystä NEVPT (n-electron valence-state perturbation theory).

NEVPT-menetelmässä häiriötön aaltofunktio kirjoitetaan aktiiviavaruuden mahdollistamien determinanttien ( $\{|I\rangle\}$ ) lineaarikombinaationa

$$|\Psi_m^{(0)}\rangle = \sum_I C_{I,m} |I\rangle, \quad (2.37)$$

jolloin aktiivisten elektronien väliset vuorovaikutukset tulevat huomioiduksi [37]. Häiriöttömään aaltofunktioon lisätään korjaustermejä, jotka ovat muotoa

$$|\Phi_l^{-k} \Psi_\mu^{v+k}\rangle, \quad (2.38)$$

missä  $\Phi_l^{-k}$  kuvaa aktiiviavaruuden ulkopuolista orbitaalia ja  $\Psi_\mu^{v+k}$  aktiiviavaruuden orbitaalia.  $v$  on aktiivisten elektronien lukumäärä ja  $k$  kuvaa aktiiviavaruuden ulkopuolisten elektronien lukumäärää, jotka korotetaan mukaan aktiivisten elektronien väliseen vuorovaikutukseen. Toisen kertaluvun häiriöteoreettisessa käsittelyssä  $-2 \leq k \leq 2$ , jolloin menetelmästä käytetään nimitystä NEVPT2. NEVPT-menetelmää voidaanakin pitää Møllerin ja Plessetin kehittämän menetelmän yleistykseenä CASSCF-referenssiaaltofunktioille.

## 2.8 Periodinen laskenta

Edellä kuvatut laskentamenetelmät perustuvat systeemin käsittelemiseen molekyylinä. Tälle on olemassa toinen vaihtoehto, jota kutsutaan periodiseksi laskennaksi. Siinä tutkittava systeemi kuvataan perusyksiköllä, jota kutsutaan yksikkökopiksi, joka voidaan määritellä yksiselitteisesti kolmen kantavektorin avulla [32]. Toistamalla yksikkökoppia kolmiulotteisesti voidaan muodostaa ääretön systeemi.

Periodisen mallin käyttäminen perustuu Blochin teoreemaan, jonka mukaan periodisessa systeemissä aaltofunktion neliö noudattaa samaa jaksollisuutta systeemin kanssa [32]. Toisin sanoen, aaltofunktioiden arvot ovat samat eri yksikkökopeissa kompleksista vaihekerrointa lukuunottamatta. Matemaattisesti Blochin teoreema voidaan esittää seuraavasti:

$$\psi(\vec{r} + \vec{t}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{t}} \psi(\vec{r}), \quad (2.39)$$

missä  $\vec{t}$  on hilavektori ja  $\vec{k}$  käänteisavaruuden vektori. Blochin teoreeman avulla voidaan äärettömän elektronijoukon käsittely yksinkertaistaa yhden yksikkökopin sisältävien elektronien käsittelyksi. Tämän seurauksena periodisen laskennan avulla saadut ratkaisut ovat riippuvaisia käänteisavaruuden vektorista  $\vec{k}$ .

Todellisessa avaruudessa pisteen paikka voidaan esittää vektorina  $\vec{r}$ . Sama piste voidaan esittää käänteisavaruudessa vektorilla  $\vec{k}$  tekemällä Fourier-muunnos [38]

$$f(\vec{k}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} f(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r}, \quad (2.40)$$

missä  $\Omega$  on yksikkökopin tilavuus. Käänteisavaruus kuvaa siis sellaista avaruutta, jossa todellisen avaruuden pisteet ovat muunnettu Fourier-muunnoksella käänteisavaruuden pisteiksi. Käänteisavaruuden yksikkökoppia kutsutaan Brillouinin vyöhykkeeksi, joka on vastine todellisen avaruuden yksikkökopille. Vektoria  $\vec{k}$  kutsutaan myös aaltovektoriksi, koska Fourier-muunnoksen myötä sen yksiköksi tulee  $\frac{1}{m}$ . Laskennan kannalta  $\vec{k}$ -vektori on tärkeä, sillä se liittyy vapaan hiukkasen liikemäärään ja energiaan.

Käytännön laskentaa varten Brillouinin vyöhyke tulee kuvata pistejoukolla, joissa laskenta suoritetaan. Eräs pisteytystapa on tasainen ruudukko, jota kutsutaan  $k$ -pisteytykseksi [38]. Kasvattamalla ruudukkoa käänteisavaruuden kuvaaminen ja sen myötä laskennan tarkkuus paranee keveyden kustannuksella. Tavallisesti  $k$ -pisteytysruudukko muodostetaan Brillouinin vyöhykkeen keskipisteen, jota kutsutaan gamma-pisteeksi, ympärille. Riittävän suuruinen  $k$ -pisteytysruudukko

voidaan määrittää tutkimalla erisuuruisten ruudukkojen vaikutusta laskettuun ominaisuuteen ja määrittämällä, minkäsuuruusella  $k$ -pisteityksellä ominaisuus ei enää muutu haluttua toleranssia enempää. Tämän avulla voidaan optimoida laskennan tarkkuus mahdollisimman hyväksi pitäen laskenta mahdollisimman kevyenä.

Periodisissa systeemeissä käytetään usein kantajoukkona tasoaaltoja. Ne ovat matemaattisesti yksinkertaisia ja niillä on luonnostaan jaksollisia ominaisuuksia [39]. Lisäksi tasoaaltojen käyttöä puoltaa se, että kantafunktioiden lukumäärää voidaan säätää yhden parametrin avulla.

Jaksollisissa systeemeissä Schrödingerin yhtälön ratkaisuna saatavat ominaistilat sisältävät summan käänteisavaruuden pisteiden yli, missä summaus koostuu käytettävästä kantajoukosta [39]. Laskentaa voidaan keventää rajoittamalla kantafunktioiden lukumäärää, joka tapahtuu niin sanotun cutoff-energian avulla, jolla tarkoitetaan kantafunktioiden liike-energian maksimia. Toisin sanoen kaikki sellaiset funktiot, joiden kineettinen energia on korkeintaan cutoff-energian suuruinen, otetaan mukaan kantajoukkoon. Kasvattamalla cutoff-energiaa eri laskujen välillä voidaan systemaattisesti tutkia, millä energialla haluttu ominaisuus, esimerkiksi kokonaisenergia, konvergoituu. Konvergoitumiseen vaadittava cutoff-energia riippuu kuitenkin tutkitusta ominaisuudesta. Mikäli ominaisuus on konvergoitunut tietyllä cutoff-energialla, on turha ottaa mukaan enempää kantafunktioita, koska laskenta muuttuu raskaammaksi, mutta tarkkuus ei parane.

Cutoff-energian käytön lisäksi kantafunktioiden määrää on mahdollista rajoittaa pseudopotentiaalien käytöllä [39]. Tämä menetelmä perustuu siihen, että atomissa valenssielektronit ovat päävastuussa kemiallisista ominaisuuksista ja sisemillä elektronikuorilla olevat elektronit ovat passiivisempia. Ytimen lähellä tapahtuu paljon oskillaatioita, jonka seurauksena lähellä ydintä olevien elektronien kuvaamiseen tarvitaan paljon kantafunktioita. Kuitenkin näillä on vain vähän vaikutusta systeemin elektronirakenteeseen. Pseudopotentiaalimenetelmässä vain valenssielektronit kuvataan eksplisiittisesti ja sisempien kuorien elektronien vaikutus käsitellään pseudopotentiaalilla. Tämän seurauksena tasoaaltoja tarvitaan huomattavasti vähemmän systeemin kuvaamiseen.

Pseudopotentiaaleja on erityyppisiä ja ne kuvataan yleensä sisäosan säteen (core radius) avulla, joka kuvaa sädettä, jonka sisäpuolella elektroneja ei kuvata eksplisiittisesti [32]. Pienen säteen omaavia pseudopotentiaaleja kutsutaan koviksi ja ne tarvitsevat enemmän tasoaaltoja kun taas pehmeät pseudopotentiaalit, joilla säde on suuri, tarvitsevat pienemmän kantajoukon. Näiden lisäksi on kehitetty norm-conserving -tyyppisiä pseudopotentiaaleja, joissa ydinalueen kuvaavan pseudoaaltofunktion normi on yhtenevä todellisen systeemin kanssa [40]. Nämä pseudopotentiaalit vaativat kuitenkin suhteellisen paljon kantafunktioita, minkä takia Vanderbilt kevensi pseudoaaltofunktion normin ja todellisen systeemin yhtenevyysehtoa kehittämällä ultrapehmeät (ultra-soft) pseudopotentiaalit, jotka vaativat selvästi vähemmän tasoaaltoja [41].

## Luku 3

# Elektronin paramagneettinen resonanssi

Elektronilla on spin- ja ratakulmaliikemääriensä ansiosta magneettinen momentti, jonka takia se vuorovaikuttaa ulkoisen magneettikentän kanssa. Elektronin paramagneettisessa resonanssispektroskopiassa (electron paramagnetic resonance, EPR) näistä tärkeämpi magneettisen momentin lähde on spinkulmaliikemäärä. Spinistä johtuva magneettinen momentti saadaan yhtälöstä

$$\mathbf{m} = -g_e \mu_B \mathbf{s}, \quad (3.1)$$

missä  $g_e = 2.00231930436256(35)$  on vapaan elektronin  $g$ -tekijä,  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$  on Bohrin magnetoni ja  $\mathbf{s}$  spinkulmaliikemäärävektori. Magneettisen momentin  $z$ -komponentti voidaan lausua magneettisen spinkvanttiluvun  $m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  ja elektronin gyromagneettisen suhteen  $\gamma_e$  avulla

$$m_z = g_e \gamma_e \hbar m_s. \quad (3.2)$$

EPR-spektroskopia on yleinen menetelmä tutkia sellaisen systeemin elektronirakennetta, joka sisältää parittomia elektroneja [13]. Perusajatuksena on asettaa tutkittava systeemi ulkoiseen magneettikenttään, jossa parittoman elektronin spin vuorovaikuttaa magneettisen momenttinsa ansiosta ulkoisen magneettikentän kanssa. Paulin kieltoäännöstä johtuen yhdellä orbitaalilla voi olla korkeintaan kaksi elektronia. Kun kaksi elektronia miehittää samaa orbitaalia, niiden magneettiset spinkvanttiluvut  $m_s$  ovat vastakkaismerkkiset. Tämän seurauksena kaksinkertaisesti miehityllä orbitaalilla spinistä johtuva magneettinen momentti summautuu nollassi yhtälön (3.2) mukaisesti [13]. Näin ollen ainoastaan sellaisista systeemeistä, jotka sisältävät parittomia elektroneja, voidaan havaita EPR-signaali.

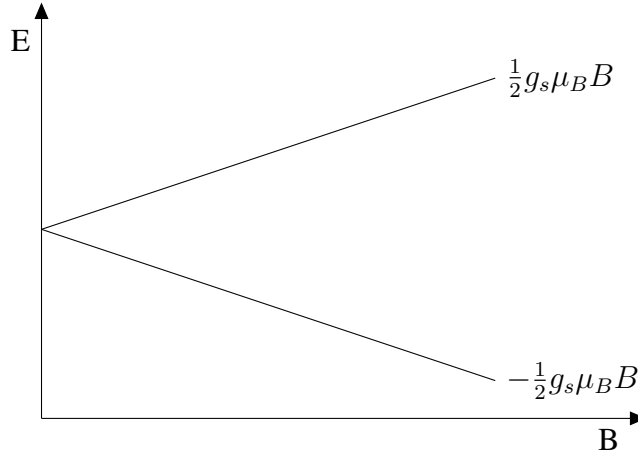
Kun elektroni asetetaan ulkoiseen magneettikenttään, sen magneettinen momentti vuorovaikuttaa magneettikentän kanssa aiheuttaen energiatasojen silpoutumisen, mitä kutsutaan Zeeman-ilmiöksi (Zeeman effect) [13]. EPR-spektroskopian kannalta tärkeämpi vuorovaikutus on spinistä johtuvan magneettisen momentin ja ulkoisen kentän välillä. Kun ulkoinen magneettikenttä valitaan osoittamaan koordinaatiston  $z$ -suuntaan, Zeeman-ilmiötä kuvaava Hamiltonin operaattori on muotoa

$$\hat{H} = g_e \mu_B B \hat{S}_z, \quad (3.3)$$

missä  $\hat{S}_z$  on elektronin spinoperaattori. Tätä Hamiltonin operaattoria vastaavat energiatilat ovat

$$E = m_s g_e \mu_B B, \quad (3.4)$$

missä  $m_s = \pm 1/2$ . Yhtälön (3.4) mukaista energiaa kutsutaan myös Zeeman-energiaksi. Zeeman-ilmion vaikutuksesta systeemin energiatasot silpoutuvat lineaarisesti suhteessa magneettikentän voimakkuuteen, mikä on piirrettynä kuvaan 3.1.



Kuva 3.1: Zeeman-ilmion aiheuttama energiatasojen silpouma yhdelle elektronille.

EPR-spektroskopiassa elektroni viritetään Zeeman-energiatilalta toiselle, mikä on mahdollista fotonilla, jonka energia vastaa kahden tilan välistä energiaeroa [13]. Kvanttimekaniikan valintasäännöistä johtuen energiatasojen välisissä siirtymissä kvanttiluku  $m_s$  voi muuttua siten, että  $\Delta m_s = \pm 1$ . Näin ollen virittävän fotonin energia saadaan yhtälöstä

$$\Delta E = h\nu = g_e \mu_B B, \quad (3.5)$$

missä  $\nu$  on virittävän fotonin taajuus ja  $B$  ulkoisen magneettikentän voimakkuus. Virityshetkellä yhtälö (3.5) on voimassa ja puhutaan resonanssista, joka nähdään EPR-spektrissä piikkinä kyseisellä taajuudella. Elektronin virittyessä sen magneettisen momentin suunnan täytyy muuttua yhtälön (3.4) mukaisesti. Tämä on mahdollista, jos virittävä sähkömagneettinen kenttä on polarisoitunut siten, että sillä on komponentti, joka on kohtisuorassa ulkoista magneettikenttää vastaan.

### 3.1 Spinhamiltoni

EPR-spektroskopian kehittyessä havaittiin, että datankäsittely muodostui hyvin monimutkaiseksi, kun mittaustuloksia tarkasteltiin kvanttimekaanisten operaattoreiden avulla [42]. Tämän takia kehitettiin menetelmä, jolla pystytään vähentämään datankäsittelyn kompleksisuutta säilyttäen EPR-spektroskopian antama kuva ilmiötasolla. Niinpä kehitettiin efektiivinen spinhamiltoni, jossa käytetään pelkästään spinistä syntyviä vapausasteita sekä hyvin määriteltyjä numeerisia parametrejä, jotka sisältävät implisiittisesti saman informaation kvanttimekaanisten operaattoreiden



kanssa. Näiden avulla voidaan muodostaa yksinkertaistettu esitys todellisesta kvanttimekaanisesta esityksestä, mikä kuitenkin antaa efektiivisesti samoja tuloksia. Toisin sanoen, laskennallisten tulosten vertailu kokeellisten tulosten kanssa on mahdollista suoraan spinhamiltonin parametrien avulla.

Kvanttimekaaninen Hamiltonin operaattori on useimmiten hyvin monimutkainen ja koostuu useista differentiaalisista operaattoreista, joista jokainen kuvaa tiettyä vuorovaikutusta [43]. EPR-parametrien laskennallisessa tutkimuksessa kvanttimekaanista Hamiltonin operaattoria tarvitaan määrittämään magneettisen resonanssin aikaansaamat fysikaaliset ilmiöt, mutta tulosten ilmoittamiseen käytetään efektiivistä spinhamiltonia. Siinä jokainen samaan ilmiöön liittyvä vuorovaikutus parametrisoidaan yhden parametrin alle tulosten yksinkertaistamiseksi. Näin ollen magneettiseen resonanssiin liittyvässä laskennallisessa fysiikassa on tärkeää liikkua näiden kahden eri formalismin välillä.

Yleisesti EPR-spektroskopiassa käytetty spinhamiltoni koostuu useammasta termistä, mutta tässä työssä käsitellään ainoastaan kahta niistä. Näiden kahden termin muodostama spinhamiltoni on muotoa

$$\hat{H} = \mu_B \vec{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{B} + \vec{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{S}, \quad (3.6)$$

missä  $|\vec{S}| = \hbar\sqrt{s(s+1)}$  on spinkvanttiluvuista  $s$  muodostettu elektronin efektiivinen spinkulmaliikemääräoperaattori.  $\mathbf{g}$  ja  $\mathbf{D}$  -tensorit ovat Zeeman-ilmiön ja nollakenttäsilpouman (zero-field splitting) numeerisia parametreja [43]. Näiden kahden termin muodostaman spinhamiltonin avulla voidaan hyvällä approksimaatiolla kuvata EPR-spektrissä näkyvät elektroniset siirtymät [21]. Edellä kuvattujen kahden termin lisäksi EPR-spektroskopian mukaiseen spinhamiltoniin voidaan sisällyttää myös muita vuorovaikutuksia, joista tärkein on ylihieno kytkentä (hyperfine coupling) elektronin ja ytimen spinien välillä, jota parametrisoidaan  $\mathbf{A}$ -tensorilla [43]. Tässä työssä on kuitenkin keskitytty ainoastaan yhtälön (3.6) mukaisiin parametreihin.

### 3.1.1 Zeeman-ilmiö

Spinhamiltonin (3.6) ensimmäinen termi

$$\mu_B \vec{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{B} \quad (3.7)$$

kuvaa elektronin kokemaa Zeeman-ilmiötä ulkoisessa magneettikentässä. EPR-spektrissä Zeeman-ilmiö vaikuttaa spektriipiikkien sijaintiin ja lukumäärään [43]. Efektiivisen spinhamiltonin formalismissa Zeeman-ilmiö parametrisoidaan  $\mathbf{g}$ -tensorilla, joka poikkeaa vapaan elektronin vastavasta, sillä molekyyliarakenteeseen syntyy ulkoisen magneettikentän vaikutuksesta pieniä paikallisia magneettikenttiä, jotka aiheuttavat häiriöitä ulkoiseen magneettikenttään.  $\mathbf{g}$ -tensorin esitys on  $3 \times 3$  matriisi, ja se voidaan kirjoittaa muodossa

$$\mathbf{g} = g_e \mathbf{1} + \Delta \mathbf{g}, \quad (3.8)$$

missä  $g_e$  on vapaan elektronin  $g$ -arvo,  $\mathbf{1}$  on  $3 \times 3$  yksikkömatriisi ja  $\Delta \mathbf{g}$  on  $g$ -siirtymä ( $g$ -shift), joka kuvaa systeemin  $\mathbf{g}$ -tensorin erotusta vapaan elektronin  $\mathbf{g}$ -tensoriin. Tutkimalla systeemin

$g$ -tensoria saadaan tietoa siitä, miten systeemin elektronirakenne muuttaa vapaan elektronin  $g$ -arvoa. EPR-spektroskopian  $g$ -tensorilla on samankaltaisia ominaisuuksia kuin ydinmagneettisessa resonanssispektroskopiassa (nuclear magnetic resonance, NMR) käytetyllä ydinvarjostustensorilla, minkä takia niitä voidaan pitää toistensa analogisina vastineina.

$g$ -tensorin teoreettinen käsittely tarvitsee Hamiltonin operaattorin, jolla pystytään kuvaamaan energiatasojen riippuvuus ulkoisesta magneettikentästä [21]. Hamiltonin operaattorin avulla lasketaan energiatasojen silpoumat eri suunnista ulkoiseen magneettikenttään nähden, minkä avulla muodostetaan  $g$ -tensorin komponentit. Yksinkertaisimmillaan  $g$ -tensorin kuvaava Hamiltonin operaattori sisältää yksielektroniset kontribuutiot spinin ja rataliikkeen Zeeman -ilmiöille sekä ytimen spinin ja elektronin rataliikkeen välisen kytkennän. Yksielektronisista termeistä spin-Zeeman sisältää vapaan elektronin kontribuution, kun taas rataliikkeen Zeeman-vuorovaikutus ja spin-ratakytkentä muodostavat  $g$ -siirtymän. Tarkemman  $g$ -tensorin saavuttamiseksi tarvitaan kaksielektroniset kontribuutiot spin-ratakytkentään sekä yksielektronisen Zeeman-energian kineettinen korjaus. Mittaorigosta riippumattomien tulosten saamiseksi tulee Zeeman-ilmiötä kuvaavaan Hamiltonin operaattoriin lisätä vielä diamagneettiset korjaustermit ytimen spin-ratakytkennälle sekä kaksielektronisille spin-ratakytkennän kontribuutioille.

### 3.1.2 Mittaorigoriippuvuus

Monet magneettisten ominaisuuksien laskennassa käytettävät operaattorit ovat riippuvaisia ulkoisen magneettikentän origosta [32]. Tämän seurauksena laskennassa on määriteltävä vektoripotentiaalin mittaorigo, mikä voi aiheuttaa virheitä laskettuihin magneettisiin ominaisuuksiin. Mittaorigo-ongelma perustuu aaltofunktion approksimatiiviseen luonteeseen: mikäli aaltofunktio olisi eksakti - jolloin kantajoukko olisi ääretön - mittaorigon valinnalla ei olisi merkitystä systeemin magneettisiin ominaisuuksiin. Äärellisen kantajoukon tapauksessa riippuvuus valittuun origoon jää jäljelle ulkoista magneettikenttää käyttävien operaattoreiden matriisielementteihin, mikä aiheuttaa mittaorigosta syntyvät ongelmat. Mittaorigosta johtuva virhe riippuu valitun origon ja tiettyyn atomiin keskittyneen aaltofunktion välisestä etäisyydestä, joka ei kuitenkaan aina ole hyvin määriteltä. Eräs tapa käsitellä mittaorigosta syntyvää ongelmaa perustuu origon ja aaltofunktion välisen etäisyyden minimointiin.

Toinen yleisesti käytetty menetelmä käsitellä mittaorigon valinnasta syntyvää ongelmaa on käyttää kantafunktioita, jotka riippuvat eksplisiittisesti magneettikentästä [32]. Tämän seurauksena magneettisten ominaisuuksien riippuvuus valitusta mittaorigosta poistuu. Kantafunktion eksplisiittinen riippuvuus magneettikentästä voidaan toteuttaa lisäämällä kompleksinen vaihekerroin, joka kuvaa mittaorigon sijaintia suhteessa kyseisen kantafunktioon. Tällöin magneettikentän mittaorigo valitaan jokaiselle kantafunktiolle erikseen kyseisen kantafunktion atomikeskukseen. Tällä tavalla muodostettuja orbitaaleja kutsutaan GIAO:iksi (gauge invariant atomic orbitals), toiselta nimeltään London-orbitaalit (London atomic orbitals, LAO) [44, 45], ja ne ovat nykyisin laajalti käytössä mittaorigo-ongelman hallitsemisessa. GIAO:iden avulla eksplisiittinen riippuvuus valitusta mittaorigosta voidaan muuttaa vektoripotentiaalien eroksi eri keskuksiin kiinnitettyjen kantafunktioiden välillä. GIAO-orbitaalien etuna on tulosten merkittävä paraneminen erityisesti pienellä kantajoukolla. Toisin sanoen, käyttämällä GIAO-orbitaaleja ei tarvita yhtä suurta kanta-

joukkoa tarkkojen tulosten saamiseksi verrattuna ilman GIAO-orbitaaleja laskettuihin tuloksiin.

### 3.1.3 Nollakenttäsilpouma

Jos systeemeissä on kaksi paritonta elektronia, puhutaan triplettilasta. Tällöin parittomien elektronien spineistä syntyneet magneettiset momentit voivat vuorovaikuttaa keskenään suoran tai elektronin rataliikkeen kautta tapahtuvan epäsuoran magneettisen dipolivuorovaikutuksen välityksellä. EPR-spektrissä elektronien välinen vuorovaikutus nähdään hienorakenteena.

Systeemeissä, joissa kokonaisspin  $S > 1/2$ , on spinhamiltoniin lisättävä nollakenttäsilpoumaa (zero-field splitting, ZFS) kuvaava termi, jotta saadaan kuvattua systeemin kaikki  $2S+1$  energian alitilaa [46]. Nimitys juontaa juurensa siitä, että tietyissä systeemeissä, esimerkiksi triplettilalla, nollakenttäsilpouma poistaa energiatasojen väliset degeneraatiot jopa ulkoisen magneettikentän puuttuessa (kuva 3.2). Termi on tärkeä, sillä se dominoi spektrin muotoa niissä systeemeissä, joissa se täytyy huomioida. Nollakenttäsilpoumaa kuvaa spinhamiltonin (3.6) toinen termi

$$\vec{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{S}, \quad (3.9)$$

missä  $\vec{S}$  on efektiivinen kokonaisspinoperaattori ja  $\mathbf{D}$  on  $3 \times 3$  matriisiesitys tensorista, joka parametrizoi nollakenttäsilpouman.

Kun ulkoinen magneettikenttä asetetaan molekulaariseen  $z$ -suuntaan, saadaan triplettilan aksiaalisessa tilanteessa ( $E/D = 0$ ) systeemin  $|m_s\rangle$ -tilojen energioiksi

$$E(|0\rangle) = -\frac{2}{3}D \quad (3.10)$$

$$E(|\pm 1\rangle) = \frac{1}{3}D \pm g\mu_B B, \quad (3.11)$$

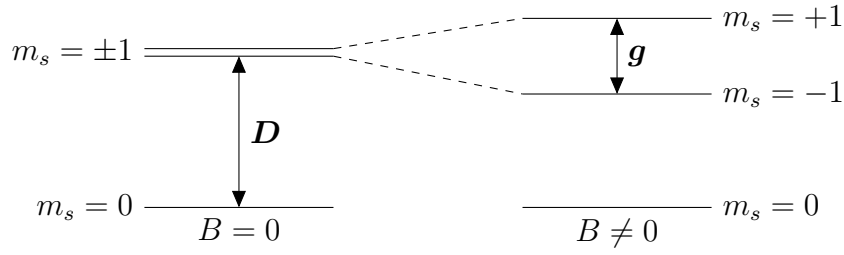
missä

$$D = D_{33} - \frac{1}{2}(D_{11} - D_{22}) \quad (3.12)$$

on määritelty  $\mathbf{D}$ -tensorin pääkomponenttien  $D_{ii}$  ( $i = 1, 2, 3$ ) avulla [46].  $D$ -parametrin lisäksi  $\mathbf{D}$ -tensorin käsittelyssä käytetään yleisesti parametriä  $E$ , joka määritellään pääkomponenttien avulla

$$E = \frac{1}{2}(D_{11} - D_{22}), \quad (3.13)$$

ja on nolla aksiaalisessa tilanteessa. Yhtälöiden (3.4), (3.10) ja (3.11) avulla voidaan tiivistää  $\mathbf{g}$  ja  $\mathbf{D}$ -tensoreiden parametrisoimat energiatasojen muutokset ulkoisesta magneettikentästä riippuen kuten kuvassa 3.2 [1].



Kuva 3.2: Zeeman-ilmiön ja nollakenttäsilpouman parametrimatriisien vaikutus triplettilan energiatasoihin kun  $D > 0$ .

Nollakenttäsilpouman fysikaalinen perusta sisältää kaksi eri kontribuutiota: suora dipolaarinen spin-spin -kytkentä kahden parittoman elektronin välillä sekä spin-ratakytkentä [46]. Orgaanisissa systeemeissä spin-spin -osa on tyypillisesti dominoiva kontribuutio kun taas siirtymämetalleilla spin-rataosa on useimmiten merkittävämpi.  $\mathbf{D}$ -tensorin spin-spin -kontribuutio saadaan kaksielektronisen operaattorin odotusarvona, mutta spin-rataosan määrittäminen tapahtuu toisen kertaluvun degeneroituneen tilan häiriöteorian avulla, jossa magneettiset operaattorit käsitellään häiriöinä. Lisäksi spin-rataosan laskennassa tarvitaan kolme eri kokonaisspintilaa  $S$ ,  $S-1$  ja  $S+1$ , jotka ovat kytkeytyneet toisiinsa.  $\mathbf{g}$ -tensorista poiketen  $\mathbf{D}$ -tensori ei ole riippuvainen laskennassa käytetystä mittaorigosta, sillä sen määrittämisessä ei tarvita ulkoista magneettikenttää.

# Luku 4

## NV-kidevirheelle suoritettut laskut

EPR-parametrien laskennallisessa käsittelyssä käytettävät mallit muodostettiin periodisen laskun avulla optimoidusta geometriasta. Yksittäinen NV-defekti sijoitettiin  $6 \times 6 \times 6$  kokoiseen timanttirakenteen yksikkökopista muodostettuun supercelliin, jolle tehtiin geometrian optimointi käyttäen QUANTUM ESPRESSO -laskentakoodia [47,48]. Optimoidusta supercellistä leikattiin klusterit, joita käytettiin EPR-parametrien laskennallisessa määrittämisessä. EPR-parametrit on laskettu käyttäen ORCA-ohjelmistopakettia [49,50].

### 4.1 Geometrian optimointi

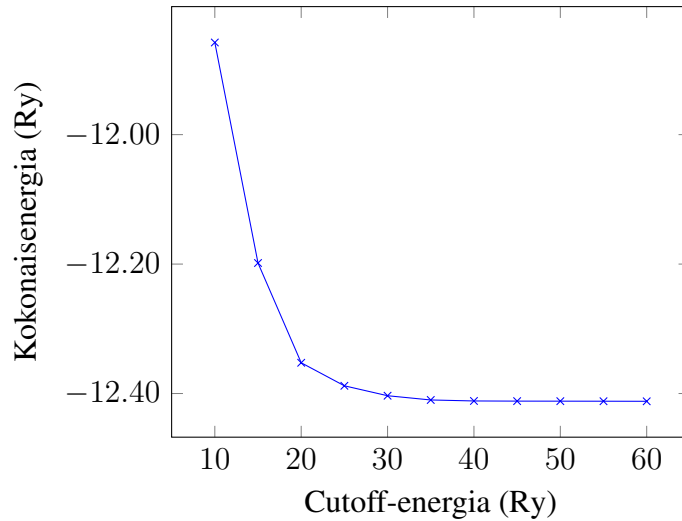
NV-defektin geometrian optimoinnissa käytettiin tiheysfunktionaaliteoriaa tasoaaltokantajoukon sekä pseudopotentiaalien kanssa. Molemmille atomeille käytettiin ultrapehmeitä (ultrasoft, US) PBE-pseudopotentiaaleja, jotka ovat saatavilla QUANTUM ESPRESSO:n kotisivulta <https://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials> ja ovat taulukossa 4.1.

Taulukko 4.1: Geometrian optimoinnissa käytetyt pseudopotentiaalit.

Hiili	C.pbe-n-rrkjus_psl.1.1.0.0.UPF
Typi	N.pbe-n-rrkjus_psl.1.1.0.0.UPF

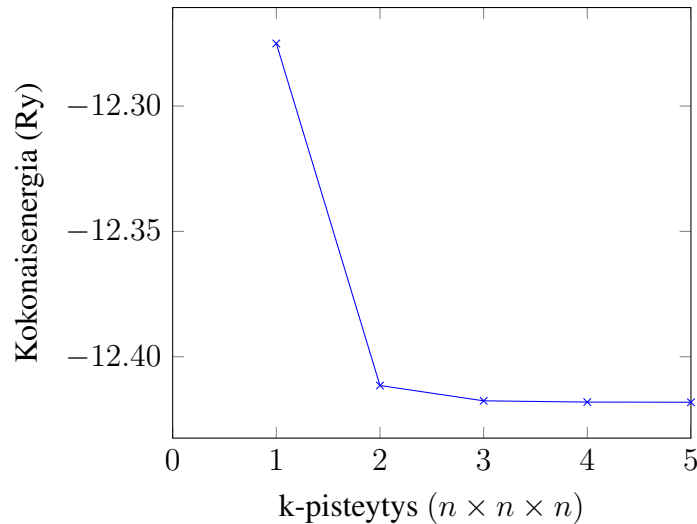
#### 4.1.1 Timantin hilavakion määrittäminen

NV-defektin sisältämän supercellin hilavakio määritettiin puhtaan timantin rakenteen avulla, jonka yksikkökopin hilavakio optimoitiin samaa menetelmää hyödyntäen. Aaltofunktion kineettisen cutoff-energian sekä  $k$ -pisteityksen arvojen saamiseksi tehtiin kaksi eri testiä, joissa kokonaisenergian konvergoitumista tarkasteltiin cutoff-energian ja  $k$ -pisteityksen funktiona. Cutoff-energian löytämiseksi tehtiin sarja laskuja, joissa muutettiin cutoff-energiaa  $k$ -pisteityksen ollessa yksi piste Brillouinin vyöhykkeen keskellä. Kokonaisenergia atomia kohti cutoff-energian funktiona on piirretty kuvaan 4.1.



Kuva 4.1: Puhtaan hiilen timanttirakenteen kokonaisenergia atomia kohti cutoff-energian funktiona  $k$ -pisteytyksen ollessa yksi piste.

Kuten kuvasta 4.1 nähdään, kokonaisenergia ei enää juurikaan muutu 40 Ry:n (Rydberg,  $1 \text{ Ry} \approx 13.6057 \text{ eV}$ ) cutoff-energialla. Tarkempi tarkastelu paljastaa, että kokonaisenergian muutos atomia kohti 40 Ry:n ja 45 Ry:n välillä on 0.0003 Ry, jolloin kokonaisenergia on konvergoitunut 0.0003 Ry:n tarkkuudella. Tätä cutoff-energiaa käyttämällä tehtiin samanlainen testi  $k$ -pisteytyksen konvergoitumiselle, jossa cutoff-energian sijaan muutettiin  $n$ :n arvoa  $n \times n \times n$  kokoisessa Monkhorst-Pack -tyyppisessä  $k$ -pisteytysruudukossa. Kokonaisenergia  $k$ -pisteytyksen funktiona on piirretty kuvaan 4.2, jonka perusteella  $k$ -pisteytyks on konvergoitunut 0.0005 Ry:n tarkkuudella  $3 \times 3 \times 3$  kokoisella  $k$ -pisteytyksellä, sillä kokonaisenergian muutos  $3 \times 3 \times 3$  ja  $4 \times 4 \times 4$ -kokoisilla  $k$ -pisteytysruudukkoilla muuttuu 0.0005 Ry:n verran.



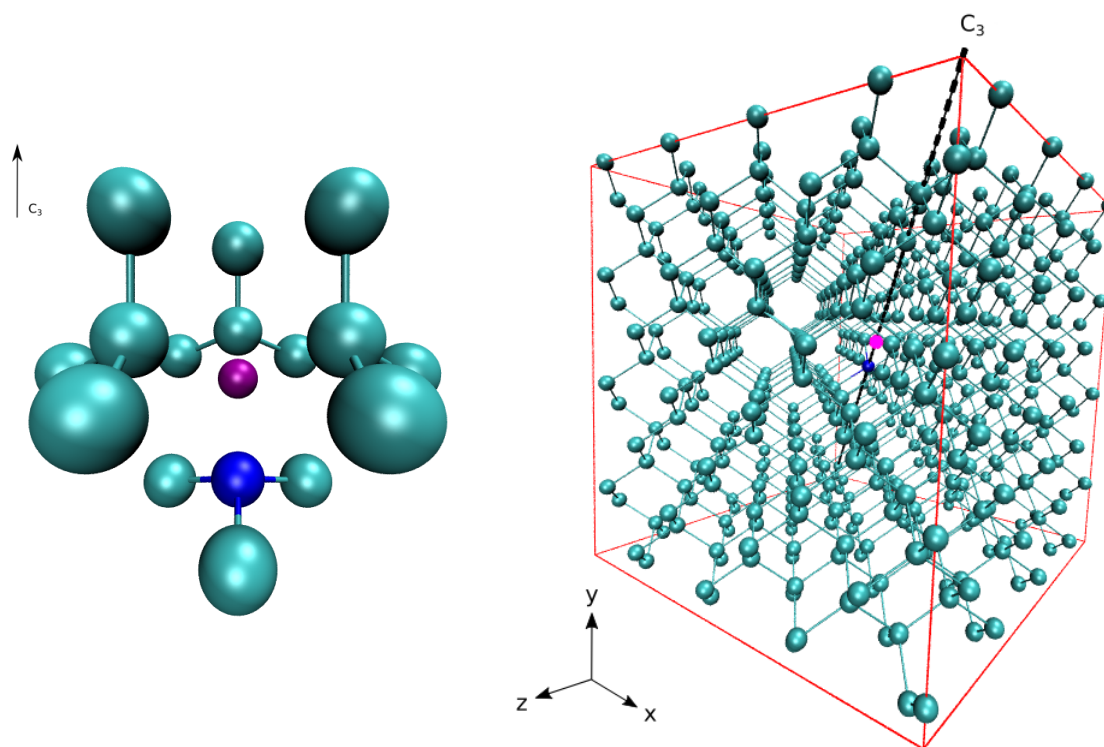
Kuva 4.2: Puhtaan timantin kokonaisenergia atomia kohti  $k$ -pisteytyksen funktiona 40 Ry:n cutoff-energialla.

Edellisten testien mukaiset 40 Ry:n cutoff-energia ja  $3 \times 3 \times 3$   $k$ -pisteytyks valittiin puhtaan ti-

mantin hilavakion optimointiin. Hilavakion annettiin relaxoitua, kunnes kaikkiin atomeihin kohdistuvat voimat olivat alle  $2 \cdot 10^{-4}$  Ry ja kokonaisenergian muutos alle  $2 \cdot 10^{-3}$  Ry. Itseytyvän kentän (SCF) konvergoitumiskriteerinä käytettiin kokonaisenergian virheelle  $1 \cdot 10^{-8}$  Ry. Optimoinnissa huomioitiin van der Waals -korjaus käyttämällä Grimmen DFT-D3 -menetelmää [51]. Puhtaan timantin yksikkökopin hilavakioksi saatiin 3.563 Å, joka on hyvin lähellä kokeellisesti havaittua timantin hilavakiota 3.56712(5) [52].

#### 4.1.2 NV-defektin rakenne

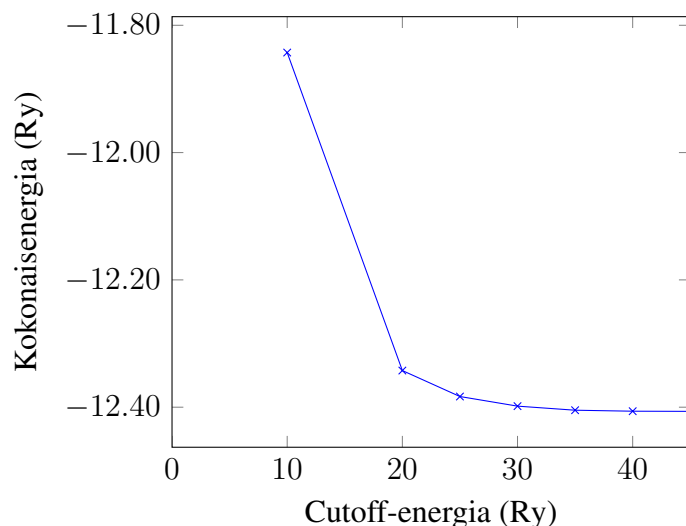
Cutoff-energian ja  $k$ -pisteytyksen konvergoitumisen tutkimiseksi NV-defekti sisällytettiin  $4 \times 4 \times 4$  kokoiseen puhtaan timantin supercelliin, jonka keskeltä yksi hiiliatomi korvattiin typellä ja viereinen hiiliatomi timantin  $C_3$  symmetria-akselilta poistettiin vakanssin muodostamiseksi (kuva 4.3). Jotta NV-defektistä saadaan negatiivisesti varattu, lisättiin systeemiin yksi ylimääräinen elektroni. Puhtaan timantin rakenteen perusteella supercellin hilavakio on 14.253 Å. Supercellin koko valittiin Galin *ym.* [53] aiempaan työhön perustuen, jonka mukaan tämänkoinen supercell on riittävän suuri sisältämään NV-defektin synnyttämä spintiheys.



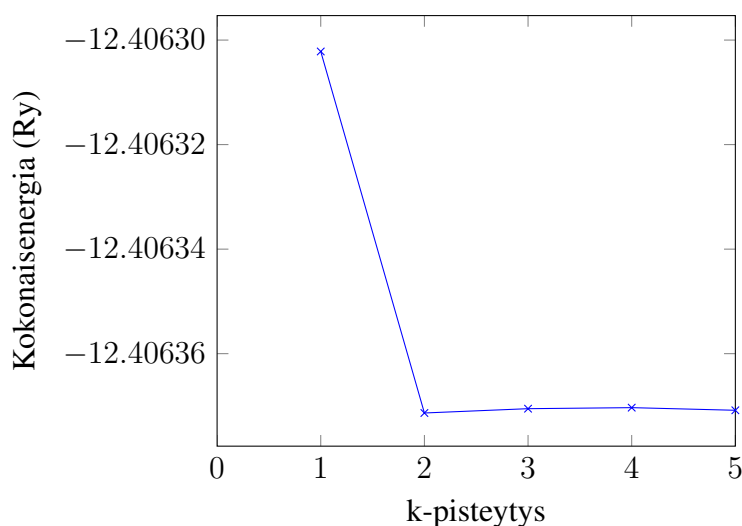
Kuva 4.3: NV-defektin rakenne ja sen sijoittuminen  $4 \times 4 \times 4$  -kokoisessa supercellissä. Kuvissa tummansininen atomi kuvaa typpeä ja puuttuvan hiilen paikka on merkitty purppuralla ympyrällä muiden esittäessä hiiliatomeita. Lisäksi kuviin on piirretty  $C_3$  symmetria-akseli.

Puhtaan timantin tavoin myös NV-defektin sisältävän timanttirakenteen supercellille tehtiin cutoff-energian ja  $k$ -pisteytyksen konvergoitumistesti, jossa tarkasteltiin systeemin kokonaisenergiaa näiden kahden muuttujan funktiona. Aaltofunktion kineettisen cutoff-energian testissä

$k$ -pisteityksenä on ollut yksi piste ja testin mukainen kokonaisenergia cutoff-energian funktiona on piirretty kuvaan 4.4. Testin perusteella NV-defektin sisältävän timanttirakenteen kokonaisenergia konvergoituu 0.0002 Ry:n tarkkuudella 40 Ry:n cutoff-energiolla. Tätä energiaa käytettiin  $k$ -pisteityksen testaamisessa ja kokonaisenergia  $k$ -pisteityksen funktiona on kuvassa 4.5, jonka perusteella kokonaisenergian muutokset  $2 \times 2 \times 2$   $k$ -pisteityksellä ovat hyvin pieniä ja kokonaisenergian konvergoituminen on tapahtunut 0.0000008 Ry:n tarkkuudella. Kuitenkin kuvan 4.5 perusteella  $k$ -pisteityksen vaikutus ei ole tämänkokoisessa supercellissä kovinkaan merkittävä kokonaisenergian kannalta, sillä kokonaisenergia muuttuu hyvin vähän  $k$ -pisteityksen muuttuessa.



Kuva 4.4: NV-defektin sisältävän supercellin kokonaisenergia atomia kohti (Ry) cutoff-energian (Ry) funktiona  $k$ -pisteityksen ollessa yksi piste. Kokonaisenergian määrittämisessä myös vakanssi on ajateltu atomiksi.



Kuva 4.5: Kokonaisenergia atomia kohti (Ry)  $k$ -pisteityksen funktiona cutoff-energian ollessa 40 Ry.

Lopullisen NV-defektin geometrian optimoinnissa päädyttiin supercellin kokoa kasvattamaan



$6 \times 6 \times 6$  -kokoiseksi, jotta optimoidusta supercellistä mahdollista leikata riittävän suuret klusterit ominaisuuslaskuja varten. Supercellin hilavakio  $21.380 \text{ \AA}$ , joka saatiin optimoidusta puhtaasta timantin hilavakiosta, pidettiin muuttumattomana optimoinnin ajan. Systeemin geometrian annettiin relaxoitua, kunnes kaikkien komponenttien välisten voimien muutos on alle  $2 \cdot 10^{-4} \text{ Ry}$  ja kokonaisenergian muutos alle  $2 \cdot 10^{-5} \text{ Ry}$ . Itsestytävän kentän menetelmässä kokonaisenergian virheen konvergoitumiskriteeri oli  $2 \cdot 10^{-8} \text{ Ry}$ . Pienemmälle supercellille tehtyjen testien perusteella aaltofunktioiden kineettisenä cutoff-energiana käytettiin  $40 \text{ Ry}$  ja  $k$ -pisteityksenä yksittäistä pistettä.  $k$ -pisteityksen pienentäminen konvergoitumistestin (kuva 4.5)  $2 \times 2 \times 2$  antamasta tuloksesta on perusteltua, sillä kokonaisenergian muutokset ovat melko pieniä ja lopullisessa optimoinnissa käytetty supercell on suurempi kuin testauksessa käytetty. Yhtälön (2.40) mukaan  $k$ -pisteitys riippuu käänteisesti yksikkökopin koosta, minkä takia pienemmän  $k$ -pisteityksen käyttö on perusteltua. NV-defektin optimoinnissa huomioitiin myös van der Waals -korjaus Grimmen DFT-D3 -menetelmän mukaisesti [51].

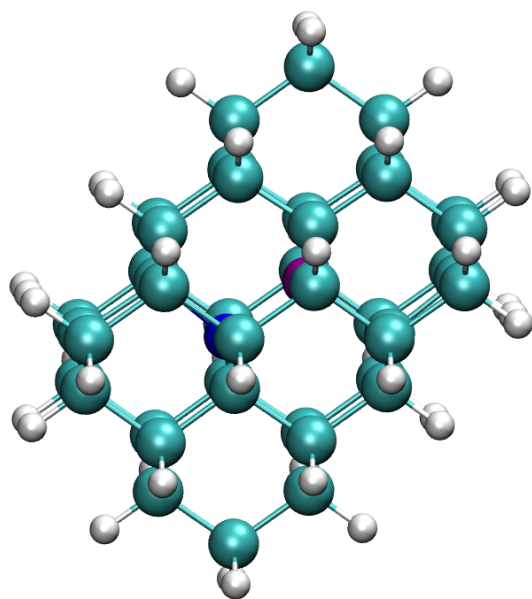
### 4.1.3 Klustereiden muodostaminen

Optimoidusta  $6 \times 6 \times 6$  supercellistä leikattiin EPR-parametrien laskentaa varten kaksi erikoista klusteria, jotka ovat kuvassa 4.6. Mallina tässä työssä käytetyille klustereille on ollut aiemmat Larssonin ja Delaney'n tutkimukset [54, 55]. Klusterit leikattiin poistamalla ylimääräiset atomit optimoidusta supercellistä siten, että varsinaisen klusterin ulkoreunoille jätettiin yksi ylimääräinen kerros hiiliatomeita terminointivetyjen asemoimista varten. Klusterit terminoitiin vetyatomeilla korvaamalla nämä ulommat hiiliatomit vedyillä. Vetyjen sidospituuksia klusterin ulimpiin hiiliatomeihin muuteltiin  $0.9 \text{ \AA}$ ,  $1.0 \text{ \AA}$ ,  $1.1 \text{ \AA}$ ,  $1.2 \text{ \AA}$  ja  $1.3 \text{ \AA}$ :n välillä. Klustereiden terminointi toteutettiin itse tekemällä Python-skriptillä, joka tunnisti ja laski suuntavektorit terminointivedystä lähimpään hiiliatomiin ja tämän vektorin pituutta muuttamalla voitiin laskea terminointivetyjen paikat eri sidospituuksilla. NV-defektin negatiivinen varaus muodostettiin yhdellä ylimääräisellä elektronilla.

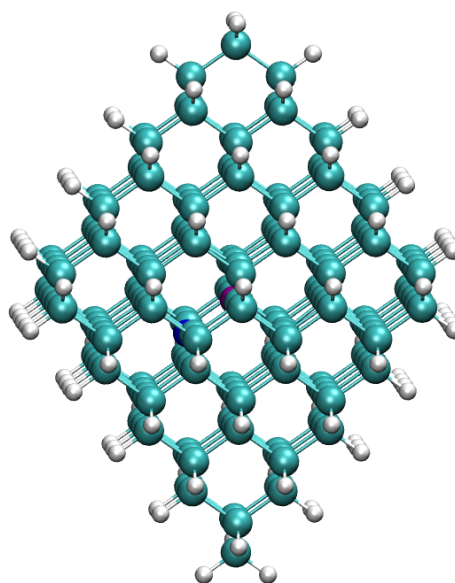
Kaikille viidelle sidospituudelle tehtiin DFT-lasku PBE0-funktionaalin [56] avulla, jonka tuloksesta saatiin systeemille kokonaisenergia. Kokonaisenergiat kullekin sidospituudelle on kerätty taulukkoon 4.2. Sidospituustestin tulosten perusteella  $1.1 \text{ \AA}$  sidospituudella saadaan matalin kokonaisenergia, joten sitä on käytetty kaikissa laskuissa tästä eteenpäin.

Taulukko 4.2: DFT:n avulla toteutettu sidospituustesti terminointivedyille.

Sidospituus ( $\text{\AA}$ )	Kokonaisenergia (Eh)
0.9	-1677.63
1.0	-1678.81
1.1	-1679.12
1.2	-1678.93
1.3	-1678.46



(a) Pieni klusteri, jossa on 42 hiili- ja vetyatomia sekä yksi tyyppi (kuvassa tummansininen) ja vakanssi (purppura).

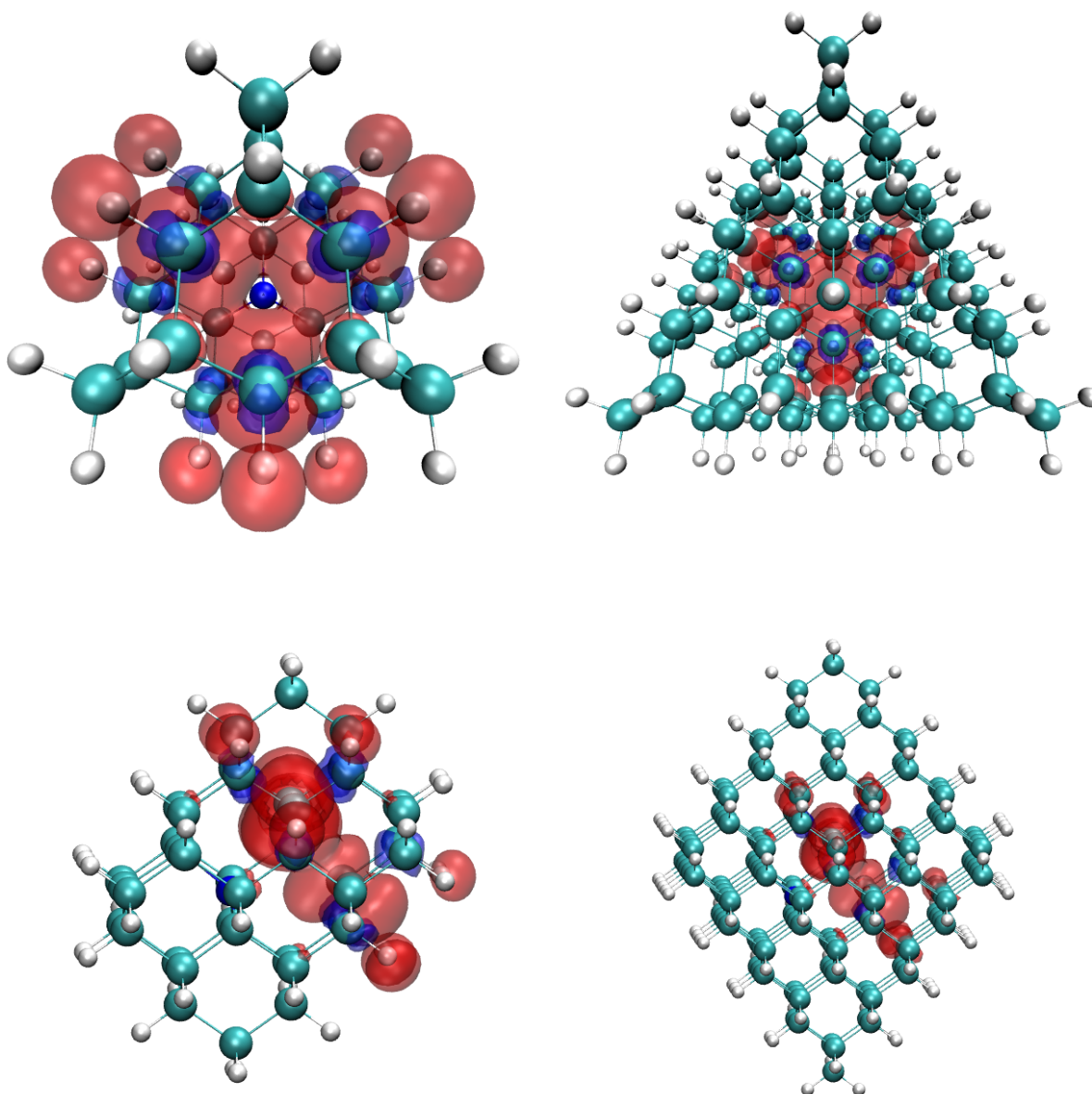


(b) Iso klusteri, jossa on 163 hiiliatomia, 100 vetyatomia, yksi tyyppi ja vakanssi.

Kuva 4.6: Laskennassa käytetyt klusterit. Terminointivetyjen sidospituus on 1.1 Å. Tässä työssä klustereista käytetään myös nimityksiä C44 ja C165 puhtaasti timanttirakenteen omaavien klustereiden hiiliatomien lukumäärän mukaan.

## Spintiheys

EPR-parametrien laskennallisessa määrittämisessä systeemin spintiheys on merkittävässä osassa, minkä takia onkin tärkeää, että systeemin mallina käytetty klusteri on riittävän suuri sisältämään tutkittavan systeemin spintiheyden. Molemmille klustereille on laskettu DFT:llä tuotettujen UNO-orbitaalien (unrestricted natural orbitals) pohjalta spintiheys. Laskussa on käytetty PBE0:aa vaihto-korrelaatiofunktionaalina. Pienemmällä klusterilla kantajoukkona on ollut def2-TZVP (valence triple-zeta polarization) kaikille klusterin atomeille ja suuremmalla klusterilla pienempi def2-SVP (split-valence polarization) -kantajoukko koko klusterille [57]. NV-defektin synnyttämä spintiheys pienemmässä ja suuremmassa klusterissa on piirrettynä kuvaan 4.7.



Kuva 4.7: DFT:llä laskettujen UNO-orbitaalien perusteella muodostettu spintiheys pienemmälle ja suuremmalle klusterille. Kuvissa punainen kuvaa positiivista ja sininen negatiivista spintiheyttä tasa-arvopinnan itseisarvolla 0.0014. Ylemmät kuvat ovat kuvattu NV-defektin  $C_3$  symmetria-akselin suunnasta ja alemmat kuvat klusterin sivulta.

Kuten kuvasta 4.7 nähdään, spintiheys levittäytyy pienen klusterin reunalle. Tämä viittaa siihen, että pienemmän klusterin koko ei välttämättä riitä magneettisten ominaisuuksien tarkkaan laskentaan. Suuremmalla klusterilla puolestaan spintiheys näyttää mahtuvan hyvin klusterin sisälle, minkä ansiosta se mahdollistaa negatiivisesti varatun NV-defektin tarkemman kuvaamisen. Spintiheyksien muoto näyttää pysyvän hyvin samankaltaisena molemmilla klustereilla. Vertaamalla spintiheyttä Galin ym. [53] aikaisempaan periodisilla menetelmillä tehtyyn tutkimukseen, huomataan, että tässä laskettu spintiheys on muodoltaan samankaltainen: spintiheysjakauma on tasomainen ja keskittynyt NV-keskuksessa puuttuvan hiiliatomin eli vakanssin ympärille kohti-

suoraan  $C_3$  symmetria-akseliin nähden.

## 4.2 EPR-parametrit

Molempia klusterimalleja käytettiin negatiivisesti varatun NV-defektin  $g$ - ja  $D$ -tensoreiden laskentaan DFT- ja CASSCF-teorioiden tasolla. EPR-parametrien laskennassa käytettiin Karlshruhen perheeseen kuuluvia kantajoukkoja def2-TZVP ja def2-SVP [57]. Pienemmän klusterin mallissa käytettiin molempien teorioiden tasolla kahta eri kantajoukkoa, joista ensimmäisessä typpi- ja hiiliatomit kuvattiin TZVP- ja terminointivedyt SVP-kantajoukolla, mistä käytetään tässä työssä myös merkintää TZVP+SVP. Toisessa käytetyssä tapauksessa koko klusteri kuvattiin SVP-kantajoukolla. Suuremman klusterin laskuissa on käytetty pelkästään SVP-kantajoukkoa.

Tiheysfunktionaaliteorian avulla suoritetuissa laskuissa käytettiin vaihto-korrelaatiofunktio-naaleina PBE:tä [35] ja PBE0:aa [56] molemmille klustereille. Laskennan nopeuttamiseksi PBE-funktionaalilla käytettiin RI-approksimaatiota Coulombin integraaleille (Orca avainsana RIJ) ja PBE0-funktionaalilla RI-approksimaatiota Coulombin integraaleille, jossa vaihto-osa lasketaan eksaktisti (RIJONX). Itseytyvän kentän konvergoitumiskriteerinä energian muutokselle käytettiin  $2 \cdot 10^{-8}$  Ry (TightSCF).

Zeeman-ilmiötä kuvaava  $g$ -tensori on riippuvainen vektoripotentiaalin mittaorigosta, minkä takia mittaorigon käsittelyä tutkittiin tiheysfunktionaaliteorian tasolla sijoittamalla origo elektronivaraustiheyden keskelle (center of electronic charge) sekä käyttämällä GIAO-orbitaaleja.  $g$ -tensori onnistuttiin laskemaan GIAO:iden avulla pienelle klusterille molemmilla funktionaaleilla, mutta suuremmalle ainoastaan PBE-funktionaalilla.

Nollakenttäsilpoumaa kuvaavassa  $D$ -tensorissa huomioitiin DFT- ja CASSCF-teorioiden osalta sekä spin-spin että spin-ratakontribuutiot. DFT-tasolla spin-rataosa laskettiin quasi-restricted orbitaalien avulla, joka auttaa spinkontaminaatio-ongelman käsittelyssä [58] ja spin-spin -osa laskettiin UNO-orbitaalien avulla.

CASSCF-teorian tasolla EPR-parametrit laskettiin pienellä klusterilla käyttäen aktiiviavaruuksia CAS(4,4), CAS(6,5), CAS(6,7) ja CAS(6,8) sekä suuremmalla klusterilla aktiiviavaruuksilla CAS(4,4) ja CAS(6,5), missä CAS( $m,n$ ) tarkoittaa  $m$  elektronia  $n$ :llä orbitaalilla. Näihin aktiiviavaruuksiin päätyminen on käsitelty tarkemmin luvussa 4.2.1. Dynaaminen elektronikorrelaatio huomioitiin pienen klusterin mallilla aktiiviavaruuksille CAS(4,4) ja CAS(6,5) käyttämällä toisen kertaluvun häiriöteoriaan perustuvaa NEVPT2-menetelmää TZVP+SVP -kantajoukolla. CASSCF-laskuissa käytettiin RI-approksimaatiota Coulombin integraaleille sekä COSX-approksimaatiota vaihto-osalle (RIJCOSX) laskennan nopeuttamiseksi. CASSCF-iteraatioissa energian konvergoitumiskriteerinä käytettiin  $5 \cdot 10^{-8}$  Ry.

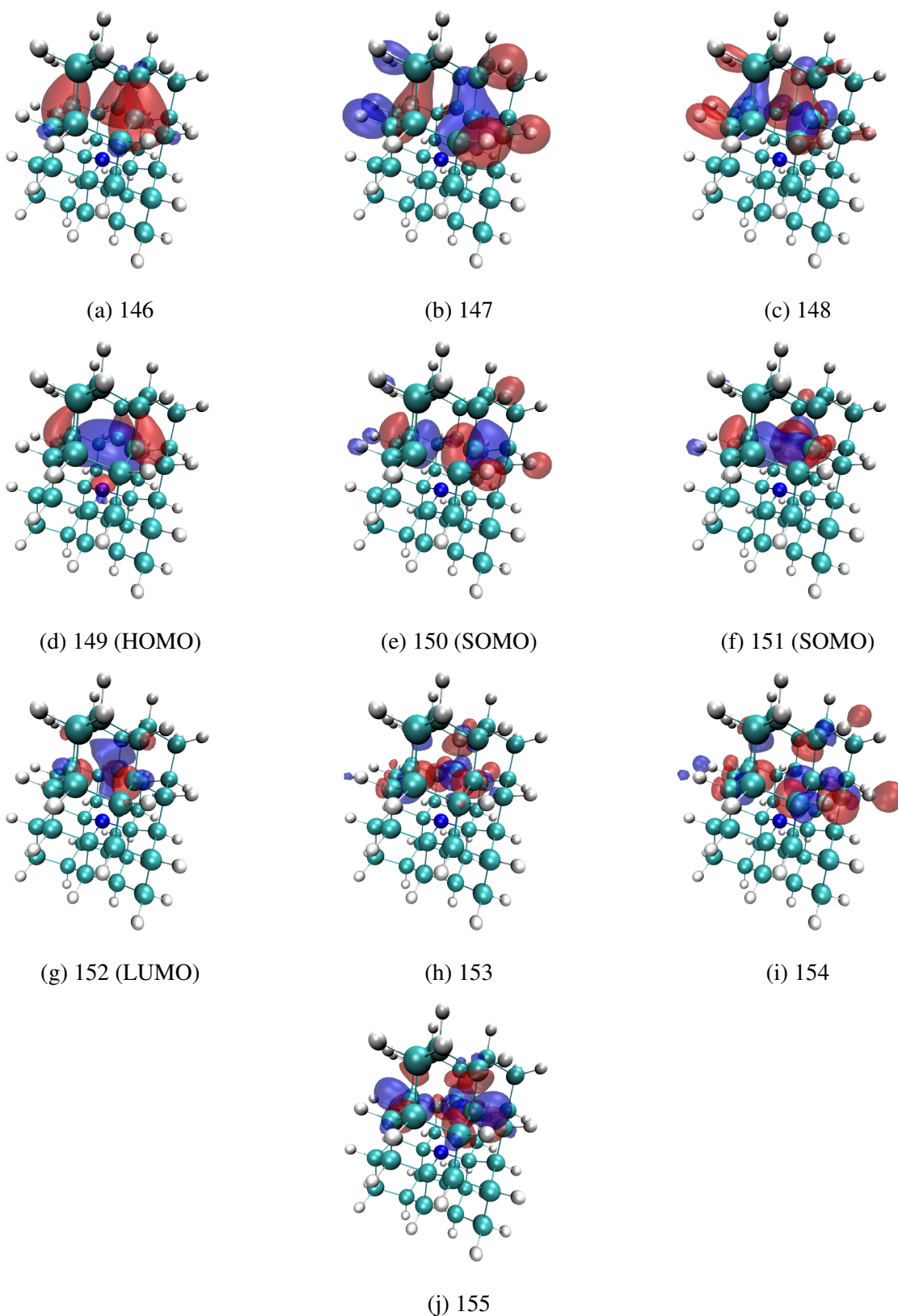
CASSCF-teorian mukaisten EPR-parametrien laskenta toteutettiin eri multiplettitiloja keskiarvoistavan CASSCF-laskun päälle (state-averaged, SA-CASSCF). SA-CASSCF -laskussa valittiin NV-defektin triplettiperustilan lisäksi singletti- ja kvintettitilat, joiden välillä keskiarvoistaminen tehtiin. Ylimääräiset multiplettitilat otettiin mukaan siksi, että saadaan käsiteltyä UHF-formalismissa esiintyvä spinkontaminaatio-ongelma sekä  $D$ -tensorin vaatimat ylimääräiset spin-tilat  $S - 1$  ja  $S + 1$ . Jokaiselle tilalle annettiin niin monta juurta kuin aktiiviavaruus mahdollisti

kullekin spinsymmetrialle, pitäen jokaisen juuren painotuskerroin yhtäsuurena.

## 4.2.1 CAS-avaruuden valinta

CASSCF-laskujen tarkkuuden kannalta merkittävä tekijä on sopivan aktiiviavaruuden löytäminen systeemin tarkkaa kuvaamista varten. Aktiiviavaruuden kasvaessa laskenta muuttuu hyvin nopeasti raskaaksi, minkä takia aktiiviavaruuden valinta on myös teknisessä mielessä merkittävä. Tässä työssä aktiiviavaruuden valinta perustuu pienen klusterin mallin mukaisiin UNO-orbitaaleihin, jotka tuotettiin DFT-laskun avulla. Orbitaaleja on havainnollistettu visuaalisesti kuvassa 4.8. UNO-orbitaalien tuottamisessa käytettiin vaihto-korrelaatiofunktionaalina PBE0:aa ja kantajoukkona käytettiin TZVP+SVP:tä. Isomman klusterin CASSCF-laskussa lähtöorbitaalit tuotettiin myös DFT-laskusta, mutta funktionaalina käytettiin PBE:tä ja kantajoukkona def2-SVP:tä koko klusterille.

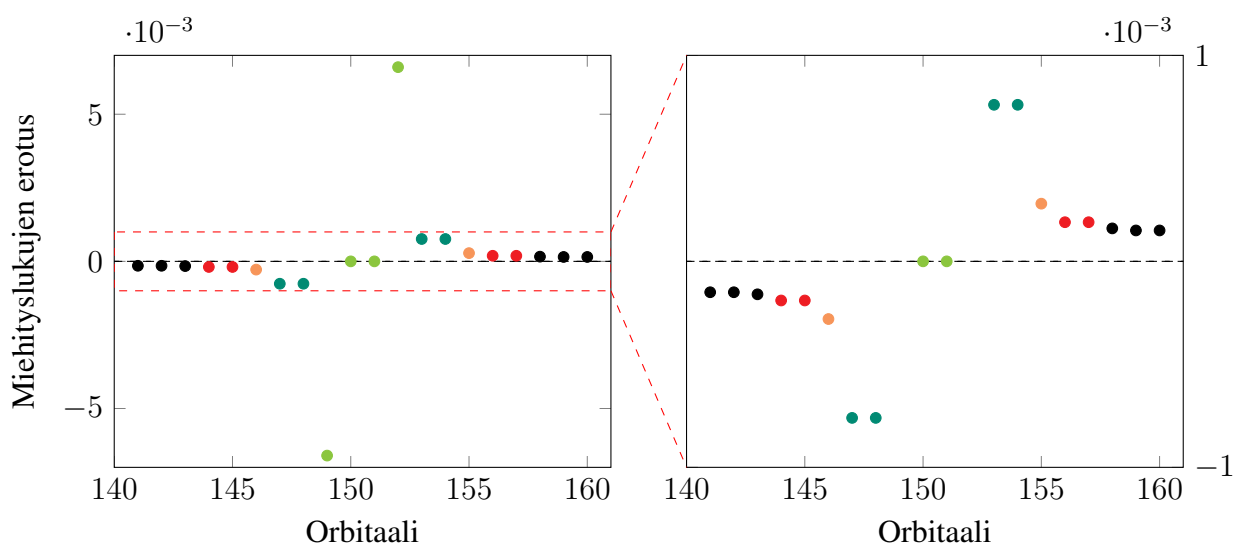
DFT-laskun tuloksesta on tarkasteltu Mullikenin atomipopulaatioita UNO-orbitaaleja kohti, missä orbitaalien miehityslukujen ei ole välttämätöntä olla kokonaislukuja. Orbitaalimallin mukaan yksi orbitaali voi sisältää joko 0, 1 tai 2 elektronia, minkä takia murto-osaiset miehitysluvut eivät ole kyseisen mallin mukaan mahdollisia. Tämän takia murto-osaisesta miehitysluvusta on vähennetty orbitaalimallin mukainen miehitysluku kokonaislukuna, josta on helppo tarkastella Mullikenin atomipopulaatioissa tapahtuvia muutoksia eri orbitaalien välillä. Tarkoitus on löytää sellaisia kohtia, joissa miehitys muuttuu selkeästi kahden eri orbitaalin välillä, jolloin aktiiviavaruus voidaan valita tällaisten selkeiden muutosten välistä. Toisena nyrkkisääntönä aktiiviavaruuden valinnassa on, että miehitettyjä ja miehittämättömiä orbitaaleja tulisi olla suurinpiirtein yhtä paljon. Kuitenkin degeneroituneista orbitaaleista tulee kaikki ottaa mukaan aktiiviavaruuteen tai jättää ulkopuolelle symmetriarikon välttämiseksi. Aktiiviavaruuksien löytämiseksi miehitysluvut ja niiden erotukset ovat taulukoituna taulukkoon 4.3 sekä piirrettynä kuvaajaan 4.9.



Kuva 4.8: Pienen klusterin DFT-laskun UNO-orbitaalit. Numerolla tarkoitetaan taulukossa 4.3 esiintyvää orbitaalin järjestysnumeroa. Kuvissa punainen kuvaa positiivista ja sininen negatiivista tasa-arvopintaa, jonka itseisarvo on 0.04. HOMO (highest occupied molecular orbital), SOMO (singly occupied MO) ja LUMO (lowest unoccupied MO) ovat korkeimman energian omaava, kaksinkertaisesti miehitetty orbitaali, yksinkertaisesti miehitetty ja matalimman energian miehittämätön orbitaali, tässä järjestyksessä.

Taulukko 4.3: Pienen klusterin DFT-laskun antamat Mullikenin populaatioanalyysin miehitysluvut UNO-orbitaaleja kohti sekä Mullikenin miehitysluvun ja orbitaalimallin mukaisen miehitysluvun erotukset.

Orbitaali	Miehitysluku	Miehityslukujen erotus
141	1.99985	-0.00015
142	1.99985	-0.00015
143	1.99984	-0.00016
144	1.99981	-0.00019
145	1.99981	-0.00019
146	1.99972	-0.00028
147	1.99924	-0.00076
148	1.99924	-0.00076
149	1.99340	-0.00660
150	1.00000	0.00000
151	1.00000	0.00000
152	0.00660	0.00660
153	0.00076	0.00076
154	0.00076	0.00076
155	0.00028	0.00028
156	0.00019	0.00019
157	0.00019	0.00019
158	0.00016	0.00016
159	0.00015	0.00015
160	0.00015	0.00015

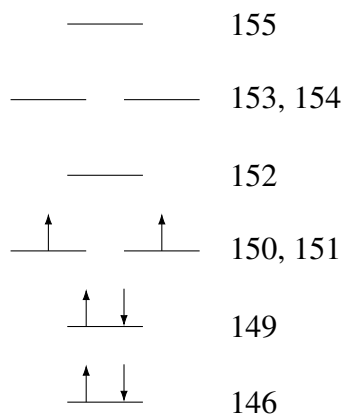


Kuva 4.9: Miehityslukujen erotus orbitaalin järjestysnumeron funktiona. Mahdolliset aktiiviavaruudet ovat värikoodattu seuraavalla tavalla: CAS(4,4), CAS(8,8), CAS(10,10), CAS(14,14), missä CAS( $m,n$ ) kuvaa  $m$  elektronia  $n$ :llä orbitaalilla.

Kuvasta 4.9 nähdään, että orbitaalien 148 ja 149 sekä 152 ja 153 välillä on suuri miehityslukujen muutos. Näin ollen yksi mahdollinen aktiiviavaruus sisältää neljä elektronia neljällä orbitaalilla, josta käytetään merkintää CAS(4,4). Orbitaalien 146 ja 147 sekä 154 ja 155 välillä havaitaan myös kohtalaisen selkeä miehitysluvun muutos, jolloin CAS(8,8) on toinen mahdollinen aktiiviavaruus. Tästä eteenpäin miehitysluvut ovat hyvin lähellä toisiaan eri orbitaalien välillä, jol-

loin aktiiviavaruuden valinta tulee entistä haastavammaksi. Kuitenkin miehitysluvuista voidaan havaita, että muita mahdollisia aktiiviavaruuksia ovat CAS(10,10) ja CAS(14,14). Suuremman klusterin DFT-PBE -laskussa saadaan samanlaisella analyysillä samankaltaiset tulokset. Funktio-naalista johtuen miehitysluvut muuttuvat hieman vähemmän, mutta samat aktiiviavaruudet ovat löydettävissä CAS(10,10)-avaruuteen asti.

UNO-orbitaalien miehityksen analysoinnin lisäksi aktiiviavaruuden valinnassa käytettiin hyväksi NV<sup>-</sup>-defektin perustilan elektronirakennetta, jonka on havaittu koostuvan kuudesta elektronista [59]. Lisäksi apuna on käytetty Lin ym. artikkelin [60] mukaista elektronirakennekuvaa, joka on piirrettynä kuvaan 4.10. Elektronirakenteen perusteella aktiiviavaruudeksi voidaan valita myös avaruudet CAS(6,5), CAS(6,7) ja CAS(6,8). Vertaamalla kuvan 4.10 mukaista elektronirakennetta UNO-orbitaalien miehityslukuun taulukossa 4.3 havaitaan, että kuuden elektronin tapauksessa täytyy aktiiviavaruuteen saada mukaan degeneroitumaton kaksinkertaisesti miehitetty orbitaali, joka on pienen klusterin DFT-laskussa orbitaali 146, sillä orbitaalit 147 ja 148 ovat degeneroituneet miehityksen osalta. Tämä voidaan toteuttaa vaihtamalla CASSCF-laskuun lähtö-orbitaalien 146 ja 148 paikkaa. Orbitaalien paikan vaihto täytyy tehdä myös suuremman klusterin tapauksessa.



Kuva 4.10: NV-defektin perustilan elektronirakenne sekä DFT:llä laskettujen UNO-orbitaalien järjestysluku taulukosta 4.3.

Kuvassa 4.8 olevien DFT-laskun mukaisten UNO-orbitaalien visuaalisen tarkastelun perusteella kaikki orbitaalit ovat käyttökelpoisia CASSCF-laskun lähtöorbitaaleiksi. Kuvasta nähdään, että kaikki orbitaalit ovat suhteellisen lokalisoituneita NV-defektin ympärille, minkä takia niitä voidaan pitää hyödyllisinä lähtöorbitaaleina. Orbitaalit 147 ja 148 painottuvat enemmän terminointivedyille verrattuna muihin orbitaaleihin, mikä vahvistaa kuvaajan 4.9 antamaa käsitystä näiden orbitaalien tarpeettomuudesta kuuden elektronin aktiiviavaruuksiin. Mikäli käytettäisiin aktiiviavaruutta CAS(8,8), orbitaalit 147 ja 148 olisivat mukana aktiiviavaruudessa. Orbitaalien sijoittuminen klusterin reunoiille viittaa kuitenkin suuremman mallin tarpeeseen suuremmilla aktiiviavaruuksilla. Laskennan raskaudesta johtuen tässä työssä suurin käytetty aktiiviavaruus oli CAS(6,8) pienelle ja CAS(6,5) suurelle klusterille.



# Luku 5

## Tulokset ja pohdintaa

Tässä työssä määritetyistä parametreista  $g$ -tensorin tulokset on jaettu kahteen eri taulukkoon. DFT-teorian mukaiset  $g$ -tensorin tulokset löytyvät taulukosta 5.1, joista on piirretty pylväsdiagrammi helpottamaan tulosten vertailua kuvaan 5.1. CASSCF-teorian avulla lasketut  $g$ -tensorin arvot ovat taulukossa 5.2 ja niistä piirretty havainnollistava pylväsdiagrammi on kuvassa 5.2. Molempien teorioiden mukaiset  $D$ -tensorin arvot ovat taulukossa 5.3, josta on piirretty DFT ja CASSCF -teorioiden mukaiset tulokset pylväsdiagrammeihin 5.3 ja 5.4.

## 5.1 Zeeman-ilmiön laskut

Taulukko 5.1: DFT:llä lasketut  $g$ -tensorin pääkomponenttien arvot, niiden erotus  $\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp}$  sekä niiden keskiarvo ( $g_{\text{iso}}$ ) pienelle ja suurelle klusterille (C44 ja C165) eri mittaorigokäsittelyillä (MO) ja vaihtokorrelaatiofunktioaaleilla (XC). GIAO tarkoittaa, että mittaorigon käsittely on tehty GIAO-orbitaalien avulla, kun taas El.:ssä mittaorigo on sijoitettu elektronisen varaustiheyden keskelle (center of electronic charge). Taulukossa esiintyvä kulma tarkoittaa NV-defektin  $C_3$  symmetria-akselin ja  $g_{\parallel}$ -komponentin välistä kulmaa asteina. Neljässä ensimmäisessä tuloksessa on käytetty pienelle klusterille TZVP+SVP -kantajoukkoa, jolla tarkoitetaan sitä, että typpi- ja hiiliatomit ovat kuvattu TZVP- ja terminointivedyt SVP-kantajoukolla. Merkintä SVP tarkoittaa, että koko klusteri on kuvattu SVP-kantajoukolla.

Klusteri	XC	MO	Kantajoukko	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$\Delta g$	$g_{\text{iso}}$	kulma
C44	PBE0	GIAO	TZVP+SVP	2.0025	2.0023	0.0002	2.0024	0.1256
C44	PBE	GIAO	TZVP+SVP	2.0025	2.0023	0.0002	2.0023	0.0985
C44	PBE0	El.	TZVP+SVP	2.0021	2.0023	-0.0002	2.0023	0.0181
C44	PBE	El.	TZVP+SVP	2.0019	2.0022	-0.0003	2.0021	0.0329
C44	PBE0	GIAO	SVP	2.0023	2.0021	0.0002	2.0022	0.0003
C44	PBE	GIAO	SVP	2.0023	2.0021	0.0002	2.0022	0.0003
C44	PBE0	El.	SVP	2.0025	2.0025	0.0000	2.0025	0.0037
C44	PBE	El.	SVP	2.0025	2.0025	0.0000	2.0025	0.0002
C165	PBE	GIAO	SVP	2.0025	2.0024	0.0001	2.0024	0.0030
C165	PBE0	El.	SVP	2.0027	2.0026	0.0002	2.0026	0.0010
C165	PBE	El.	SVP	2.0027	2.0026	0.0001	2.0026	0.0004
<b>Aiemmat kokeelliset tutkimukset</b>								
Felton ym. [23]				2.0029(2)	2.0031(2)			
He ym. [24] <sup>1</sup>							2.0028	
Loubser ym. [25] <sup>1</sup>							2.0028	
Yavkin ym. [26] <sup>1</sup>							2.0028(1)	
<b>Aiemmat laskennalliset tutkimukset</b>								
Masys ym. [16] <sup>2</sup>				2.002 39	2.002 42		2.002 41	
Masys ym. [16] <sup>3</sup>				2.002 52	2.002 47		2.002 32	
Peng ym. [15] <sup>4</sup>				2.003 08	2.002 74		2.002 84	
Masys ym. [14] <sup>5</sup>							2.002 479	

<sup>1</sup> Tuloksissa  $g$ -tensori havaittiin isotrooppiseksi.

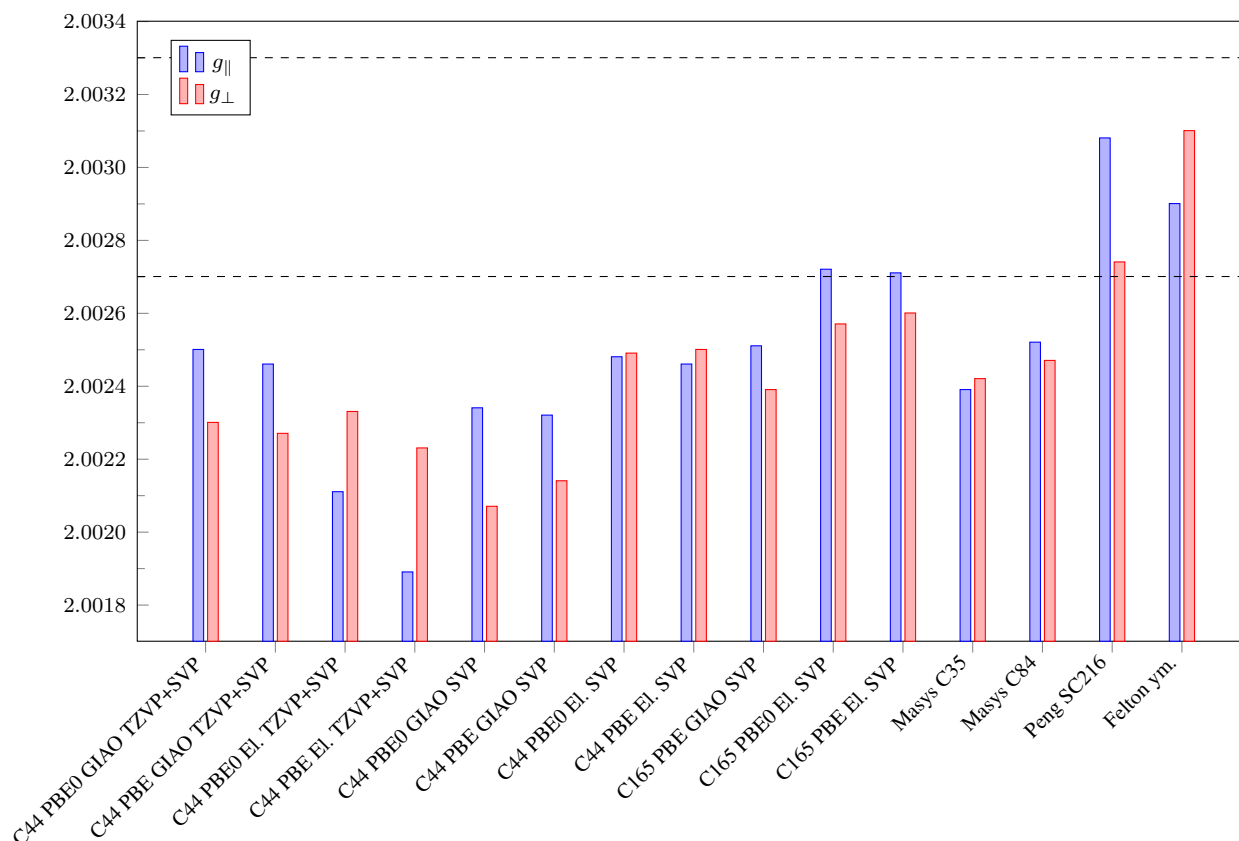
<sup>2</sup> Laskennallinen tulos 35 hiiliatomia sisältävälle klusterille DFT-B3LYP -teorian tasolla.

<sup>3</sup> Laskennallinen tulos 84 hiiliatomia sisältävälle klusterille DFT-B3LYP -teorian tasolla.

<sup>4</sup> Periodisesti laskettu tulos DFT-PBE -teorian tasolla 216 atomia sisältävälle supercellille ja "norm-conserving"-tyyppisten pseudopotentiaalien avulla.

<sup>5</sup> Laskennallinen tulos 35 hiiliatomia sisältävään klusteriin DFT-B3LYP -teorian tasolla. Tässä työssä NV-defekti oli luotu kahden typen ja yhden aukon avulla, jossa toinen typpi toimii elektroniluovuttajana ja saa aikaan negatiivisen varauksen. Tässä tapauksessa defekti ei ole  $C_{3v}$ -symmetrinen ja se sisältää kolme erisuurta  $g$ -tensorin pääkomponenttia, joiden arvot ovat  $g_{11} = 2.002265$ ,  $g_{22} = 2.002431$  ja  $g_{33} = 2.002741$ .

Kuten taulukosta 5.1 nähdään, NV-defektin  $g$ -tensorilla havaittiin sylinterisymmetria DFT-tasolla, pois lukien pienen klusterin laskut def2-SVP -kantajoukolla ilman GIAO-orbitaaleja. Sylinterisymmetria on nähtävissä, sillä  $g$ -tensori sisältää kaksi komponenttia, joista  $g_{\parallel}$  on yhdensuuntainen ja  $g_{\perp}$  kohtisuorassa NV-defektin symmetria-akselin suhteen.  $g$ -tensorin symmetriaa voidaan kuvata taulukossa 5.1 esiintyvällä kulmalla, sillä odotusten mukaan  $C_{3v}$ -symmetrisellä systeemillä  $g_{\parallel}$ -komponentti olisi symmetria-akselin suuntainen. Käytännössä kaikissa tuloksissa näin onkin,



Kuva 5.1: DFT-teorian tasolla lasketut  $\mathbf{g}$ -tensorin pääkomponentit taulukosta 5.1 pienelle ja suurelle klusterille. Kuvaan on piirretty katkoviivoilla kokeellisten tulosten vaihteluväli, joka on saatu Feltonin ym. tutkimuksesta [23] huomioimalla virherajat.

sillä kulma symmetria-akselin ja  $g_{\parallel}$ -komponentin välillä on hyvin pieni ja poikkeamat johtuvat pääasiassa numeerisista epätarkkuuksista.

Kun tarkastellaan tiheysfunktioaaliteorian mukaisia tuloksia taulukosta 5.1, havaitaan, että PBE0-funktionaali antaa pienellä klusterilla hieman suuremman magnitudin  $\mathbf{g}$ -tensorin komponentteihin verrattuna PBE-funktionaaliin TZVP-kannalla laskettuna. Kun mittaorigo on sijoitettu elektronivarauksen keskelle, funktionaalien välinen ero on selkeämpi verrattuna GIAO-orbitaalien avulla saatuihin tuloksiin. Paremmalla mittaorigon käsittelyllä saadaan poistettua kantajoukon epätäydellisyydestä syntyvää virhettä, minkä takia mittaorigon käsittely tulee  $\mathbf{g}$ -tensorin laskennassa funktionaalia merkittävämmäksi tekijäksi pienen klusterin mallilla. Kun tarkastellaan SVP ja TZVP -kantajoukoilla saatuja pienen klusterin tuloksia, joissa mittaorigo on sijoitettu elektronivaraustiheyden keskelle, huomataan, että kantajoukon merkitys on suuri. Tämän takia GIAO-orbitaalien käyttö korostuu pienellä kantajoukolla. SVP-kannalla laskettuna funktionaalien välillä ei ole juurikaan eroa kummassakaan mallissa. SVP-kanta on huonompi, minkä takia kantajoukosta syntyvä virhe on merkittävämpi kuin funktionaalien välinen ero ja näin ollen PBE ja PBE0-funktionaalien välillä ei havaita yhtä selkeää eroa verrattuna TZVP-kantajoukkoon.

Kun käytetään GIAO-orbitaaleja, saadaan teoriassa paremmat tulokset verrattuna mittaorigon sijoittamiseen elektronisen varaustiheyden keskelle. Kuvasta 5.1 nähdään, että SVP-kannalla las-

kettuna GIAO-orbitaaleilla saadaan magnitudiltaan pienempi  $g$ -tensori kuin ilman GIAO-orbitaaleja sekä pienellä että isolla klusterilla. Suurempi malli tuottaa molemmilla mittaorigoilla magnitudiltaan suurempia arvoja verrattuna pienempään klusteriin, minkä perusteella voidaan päätellä, että suurempi malli kasvattaa  $g$ -tensorin komponenttien magnitudia tuottaen lähempänä kokeellisia arvoja olevia tuloksia. Tämän perusteella suurempi malli on tarpeellinen ja sen merkitys korostuu pienellä kantajoukolla tehdyissä laskuissa. Pienemmällä klusterilla SVP-kannalla ilman GIAO-orbitaaleja saadaan lähes pallosymmetrinen  $g$ -tensori, sillä komponenttien välinen ero on hyvin pieni. Magnitudiltaan tulos on kuitenkin lähellä suuremman klusterin GIAO-tulosta, mutta pienen mallin mukaisessa tuloksessa tapahtuu riittämättömästi mallista ja pienestä kantajoukosta syntyvien virheiden kumoutumisia, minkä takia tulos ei ole luotettava. Aiempien tutkimusten perusteella on havaittu, että yleisesti  $g$ -tensorin mittaorigoriippuvuus on suhteellisen pieni, minkä takia origon sijoittaminen elektronivaraustiheyden keskelle on riittävän hyvä approksimaatio [21]. Tässä systeemissä kuitenkin pienen klusterin mallilla GIAO-orbitaaleja käyttämällä  $g$ -tensorin komponenttien suuruusjärjestys muuttuu, toisin kuin suuremmalla mallilla. Tämä viittaa  $g$ -tensorin selkeään mittaorigoriippuvuuteen. Spintitehyskuvien perusteella (kuva 4.7) on selvää, että suurempi malli on tarpeen NV-defektin magneettisten ominaisuuksien laskennassa, mutta tämän työn tuloksissa pienen klusterin mallilla saadaan GIAO-orbitaaleilla ja TZVP-kantajoukolla likimain sama tulos kuin suuremman klusterin GIAO-orbitaalien ja SVP-kannan avulla. Pienellä mallilla tapahtunee kuitenkin virheiden kumoutumista, minkä takia pienen klusterin DFT-tuloksia ei voida pitää luotettavana.

Kuvassa 5.1 on selkeästi nähtävillä, että kaikissa GIAO-orbitaalien mukaisissa tuloksissa  $g$ -tensorin komponenttien suuruusjärjestys on väärin päin verrattuna Feltonin ym. [23] saamaan kokeelliseen arvoon. Tässä työssä DFT-tasolla komponenttien välinen magnitudiero on kuitenkin samaa suuruusluokkaa verrattuna Feltonin ym. vastaavaan. Heidän tuloksessaan  $g$ -tensorilla on havaittavissa pieni anisotropia, joka kuitenkin häviää tulosten virherajojen sisällä. Näin ollen NV-defektin  $g$ -tensorin sylinterisymmetriaa ei ole pystytty aukottomasti osoittamaan kokeellisella tasolla. Tämän työn mukaiset DFT-tasolla saadut tulokset viittaavat myös  $g$ -tensorin aksiaaliseen symmetriarikkoon, jossa tensori saa pienen anisotropian, mutta komponenttien suuruusjärjestyksen ero Feltonin ym. tutkimuksen kanssa selittyy osittain mittauksen virherajoilla. Lisäksi Yavkinin ym. [26], Hen ym. [24] ja Loubserin ym. [25] kokeellisissa tuloksissa  $g$ -tensori havaittiin isotrooppiseksi, minkä takia ero tässä työssä saatujen komponenttien suuruusjärjestyksen ja Feltonin ym. tuloksen välillä ei ole merkittävä.

DFT-teorian tasolla saadaan magnitudiltaan hieman pienempiä  $g$ -tensorin komponenttien arvoja verrattuna kokeellisiin tuloksiin. Ainoastaan SVP-kantajoukolla suurempi malli tuottaa lähempänä kokeellisia arvoja olevia tuloksia. Sijoittamalla mittaorigo elektronivaraustiheyden keskelle saadaan  $g_{||}$ -komponentti kokeellisten arvojen vaihteluvälin sisään, kuten kuvasta 5.1 nähdään. Kuitenkin tässä tilanteessa kantajoukosta johtuva virhe kasvaa suureksi, minkä takia tulos ei ole luotettava. GIAO-orbitaalien avulla laskettuna suuren klusterin mallilla jäädyään selvästi kokeellisista arvoista SVP-kantajoukolla. Pienemmällä mallilla saadaan TZVP-kantajoukolla suurempia arvoja verrattuna SVP-kannalla laskettuihin tuloksiin, minkä perusteella voidaan päätellä, että suuremmalla mallilla ja paremmalla kantajoukolla yhdessä GIAO-orbitaalien kanssa

voitaisiin päästä yhä lähemmäs kokeellisia tuloksia, mutta tällöin laskenta muuttuu huomattavan raskaaksi.

Aikaisempia laskennallisia tutkimuksia NV-keskuksen  $g$ -tensorille on hyvin vähän. Masys ym. [14, 16] ovat tehneet kaksi tuoretta tutkimusta, joissa he ovat laskeneet 35 ja 84 hiiliatomia sisältävällä klusterimallilla NV-defektin  $g$ -tensorin DFT-teorian tasolla käyttäen hybridifunktionaalia B3LYP [61]. Toisessa heidän työssään [14] NV-defektiä on mallinnettu kahden typpiatomin mallilla 35 hiiliatomia sisältävässä klusterissa, missä molemmat typpiatomit ovat puuttuvan hiiliatomin vieressä toisen typen toimiessa elektroniluovuttajana. Larsson ym. ovat aiemmassa työssään todenneet, että kahdella typpiatomilla kuvattu systeemi muodostaa saman tilan kuin yhden typen ja ylimääräisen elektronin muodostama malli [54]. Kahden typen malli ei kuitenkaan ole  $C_{3v}$ -symmetrinen, minkä takia kyseisen tutkimuksen tuloksia ei voida suoraan verrata tämän työn tuloksiin. Heidän saamiensa tulosten perusteella käy ilmi vahva  $g$ -tensorin mittaorigoriipuvuus, joka on yhtenevä tämän tutkimuksen tulosten kanssa. Toisessa työssään Masys ym. [16] ovat käyttäneet yhden typpiatomin mallia 35 ja 84 hiiltä sisältäviin klustereihin. Tämän mallin mukaisia tuloksia voidaan verrata tässä työssä saatuihin arvoihin, sillä mallit ovat muodostettu samalla tavalla. Masysin ym. tulokset jäävät koetuloksia pienemmiksi molemmilla klustereilla, mutta suuremmalla mallilla ero pienenee hieman. Verrattuna tämän työn tuloksiin, suuremmalla klusterilla päästään SVP-kantajoukolla ja GIAO-orbitaaleilla laskettuna hyvin lähelle Masysin ym. 84 hiiliatomia sisältävän klusterin tulokseen, joka on laskettu cc-pVTZ -kantajoukolla [62] (correlation consistent polarized valence triple-zeta). Heidän mukaansa 84 hiiliatomia sisältävä klusteri on liian pieni NV-defektin kuvaamiseen, mikä sopii hyvin yhteen tämän työn tulosten kanssa, sillä myös tämän työn suuremmalla klusterimallilla jäädään tuloksissa kokeellisista arvoista. Toisaalta tässä työssä käytettiin pientä kantajoukkoa suurella klusterimallilla, joten suuren mallin antamat kokeellisia arvoja pienemmät tulokset selittyvät osittain myös liian pienestä kantajoukosta aiheutuvilla virheillä.

Näiden töiden lisäksi Peng ym. [15] ovat laskeneet periodisella  $3 \times 3 \times 3$ -kokoisella supercell-mallilla (sisältää 216 atomia)  $g$ -tensorin NV-defektille DFT-teorian tasolla käyttäen PBE-funktionaalia ja "norm-conserving"-tyyppisiä pseudopotentiaaleja. Heidän työssään mittaorigo-ongelma on huomioitu QUANTUM ESPRESSO-koodiin implementoidulla GIPAW-menetelmällä. Heidän tuloksensa sisältyvät kokeellisten tulosten vaihteluvälin sisäpuolelle. Myös tässä työssä  $g_{\parallel}$ -komponentti on suurempi verrattuna  $g_{\perp}$ -komponenttiin antaen eri suuruusjärjestyksen komponenteille verrattuna Feltonin ym. tutkimukseen, kuten tämän työn GIAO-tuloksissa. Pengin ym. tuloksen perusteella periodinen malli tuottaa lähempänä kokeellisia arvoja olevia tuloksia verrattuna klusterimalleihin. Tämä selittyy osittain sillä, että periodisen mallin koko on suurempi kuin tähän mennessä käytetyt klusterimallit, mikä viittaa myös yhdessä Masysin ym. ja tämän työn tulosten kanssa riittävän suuren mallin tarpeeseen. Tässä työssä suuremmalla klusterimallilla pieni kantajoukko aiheuttaa myös virhettä tulokseen, minkä takia huonompi tulos verrattuna kokeelliseen tulokseen voi selittyä myös liian pienen kantajoukon käytöllä. Toisaalta periodisia laskuja ei ole tehty  $g$ -tensorille suuremmilla supercelleillä, minkä takia periodisten kuvien mahdollinen kytkeytyminen voi aiheuttaa virhettä Pengin ym. saamaan tulokseen.

### 5.1.1 CASSCF-teorian mukaiset tulokset

Pienen klusterin mallilla käytettiin CASSCF-teorian tasolla neljää eri aktiiviavaruutta  $g$ -tensorin määrittämiseksi ja tulokset ovat taulukossa 5.2 sekä niistä piirretyssä pylväsdiagrammissa 5.2. Diagrammin perusteella on helppo nähdä, että  $g$ -tensorin arvojen ja aktiiviavaruuden koon välistä yhteyttä ei käytännössä ole. Samaan tulokseen viittaa myös suuremman klusterin kahden aktiiviavaruuden mukaiset tulokset. CASSCF-tasolla  $g$ -tensori on lähes pallosymmetrinen, sillä ainoastaan hyvin pieniä eroja  $g_{\parallel}$  ja  $g_{\perp}$ -komponenttien välillä on havaittavissa. Vaikka selkeää riippuvuutta aktiiviavaruudesta ei ole näkyvissä, pienen klusterin mallilla suurimmissa aktiiviavaruuksissa on havaittavissa hieman suurempi poikkeama komponenttien välillä, mikä viittaa siihen, että  $g$ -tensorin sylinterisymmetrinen deformaatio voi mahdollisesti tulla selkeämmin esiin käyttämällä suurempia aktiiviavaruuksia. Aktiiviavaruudella CAS(6,8) komponenttien välinen suuruusjärjestys on päinvastainen verrattuna muihin tuloksiin, mikä voi olla seurausta sen suuremmasta epäsymmetrisyydestä miehitettyjen ja miehittämättömien orbitaalien lukumäärän välillä. Aktiiviavaruuksien orbitaalimiehitykseen liittyvää symmetrisyyttä on käsitelty tarkemmin  $D$ -tensorin tulosten yhteydessä luvussa 5.2. Kokeelliseen tulokseen verrattuna CASSCF-tasolla laskettu  $g$ -tensori jää systemaattisesti pienemmäksi ja ainoastaan pieniä poikkeamia vapaan elektronin arvosta on havaittavissa.

NV-defektin  $g$ -tensori ei ole myöskään kovin herkkä käytetyn mallin koolle tai kantajoukolle CASSCF-teorian tasolla. Vertaamalla SVP-kantajoukolla ja aktiiviavaruudella CAS(4,4) laskettua tulosta pienen ja suuren klusterin välillä taulukosta 5.2, havaitaan ainoastaan 10 ppm:n (miljoonasosa, parts per million) ero  $g_{\perp}$ -komponentissa,  $g_{\parallel}$ -komponentin pysyessä muuttumattomana. Lisäksi  $g_{\perp}$ -komponentin ero suuren klusterin tuloksessa verrattuna pienen klusterin TZVP-kannalla laskettuun on ainoastaan 20 ppm, joka on käytännössä merkityksettömän pieni. Tulosten riippumattomuutta klusterin koosta vahvistavat myös aktiiviavaruudella CAS(6,5) saadut tulokset, jotka eivät eroa juuri lainkaan erikokoisten mallien välillä. Toisaalta SVP-kantajoukko on pieni, minkä takia suuren mallin kyky  $g$ -tensorin mallintamisessa ei luultavasti tule esiin riittävän selkeästi tällä kantajoukolla, minkä takia suuremmalla kantajoukolla tehtävät suuren mallin laskut olisivat tärkeitä CASSCF-tasolla.

Kahdelle pienimmälle aktiiviavaruudelle tehtiin NEVPT2-korjaus pienen klusterin mallilla, joista CAS(4,4)-avaruudella korjaus muutti perustilan tripletistä singletiksi. Tästä voidaan päätellä, että ilman NEVPT2-korjausta pienimmällä aktiiviavaruudella tapahtuu virheiden kumoutumista, minkä takia tulos ei ole luotettava. Aktiiviavaruudelle CAS(6,5) NEVPT2-korjaus antoi oikean perustilan, mutta tuloksissa ei havaittu juurikaan muutosta. Kuvasta 5.2 nähdään pieni korjauksen aiheuttama kasvu  $g_{\perp}$ -komponentin magnitudiin, mutta muutos on hyvin pieni. Tämä antaa kuitenkin viitteitä siitä, että paremmalla aktiiviavaruudella sekä suuremmalla mallilla ja kantajoukolla korjaus voi tuoda selkeämmin esiin  $g$ -tensorin sylinterisymmetrisyyttä, mutta tällöin NEVPT2-korjaus muuttuu laskennallisesti merkittävästi raskaammaksi. Taulukosta 5.2 nähdään, että NEVPT2-korjauksen avulla  $g$ -tensorin yhdensuuntaisen komponentin suunta on lähempänä symmetria-akselia kuin ilman korjausta. Toisaalta kaikissa CASSCF-laskuissa  $g_{\parallel}$ -komponentin ja symmetria-akselin välinen kulma on hyvin lähellä nollaa ja poikkeamat johtunevat suurelta osin numeerisista epätarkkuuksista. Näin ollen kulman pieneneminen NEVPT2-tasolla ei ole merkit-

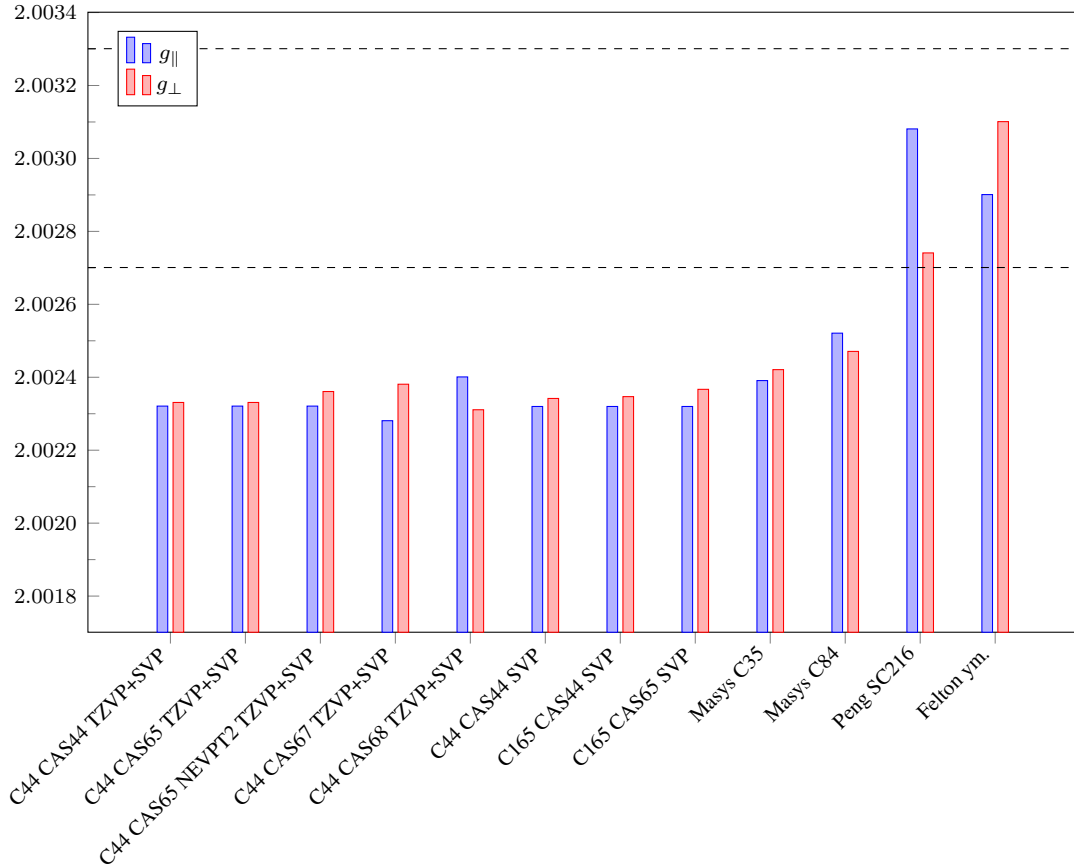
Taulukko 5.2: CASSCF-teorian mukaiset  $\mathbf{g}$ -tensorin pääkomponenttien arvot,  $\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp}$ , pääkomponenttien keskiarvo ( $g_{\text{iso}}$ ) sekä  $g_{\parallel}$ -komponentin  $C_3$ -symmetria-akselin välinen kulma ( $^{\circ}$ ) pienelle ja suurelle klusterille. Viisi ensimmäistä on laskettu TZVP-kantajoukolla, mutta terminointivedyissä on käytetty SVP-kantajoukkoa (TZVP+SVP). Lopuissa koko klusterin kantajoukko on ollut def2-SVP. CASSCF-teorian tasolla mittarigo on sijoitettu elektronivaraustiheyden keskelle. Aiemmistä kokeellisista ja laskennallisista töistä löytyy lisätietoa taulukon 5.1 alaviitteistä.

Klusteri	Menetelmä	Kantajoukko	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$\Delta g$	$g_{\text{iso}}$	kulma
C44	CAS(4,4) <sup>1</sup>	TZVP+SVP	2.002 32	2.002 33	−0.000 01	2.002 33	0.1347
C44	CAS(6,5)	TZVP+SVP	2.002 32	2.002 33	−0.000 01	2.002 33	0.1797
	+ NEVPT2	TZVP+SVP	2.002 32	2.002 36	−0.000 04	2.002 35	0.0026
C44	CAS(6,7)	TZVP+SVP	2.002 28	2.002 38	−0.000 10	2.002 35	0.2761
C44	CAS(6,8)	TZVP+SVP	2.002 40	2.002 31	0.000 09	2.002 34	0.0955
C44	CAS(4,4)	SVP	2.002 32	2.002 34	−0.000 03	2.002 33	0.0021
C165	CAS(4,4)	SVP	2.002 32	2.002 35	−0.000 02	2.002 34	0.0043
C165	CAS(6,5)	SVP	2.002 32	2.002 37	−0.000 05	2.002 35	0.0018
<b>Aiemmat kokeelliset tutkimukset</b>							
Felton ym. [23]			2.0029(2)	2.0031(2)			
He ym. [24]						2.0028	
Loubser ym. [25]						2.0028	
Yavkin ym. [26]						2.0028(1)	
<b>Aiemmat laskennalliset tutkimukset</b>							
Masys ym. [16]			2.002 39	2.002 42		2.002 41	
Masys ym. [16]			2.002 52	2.002 47		2.002 32	
Peng ym. [15]			2.003 08	2.002 74		2.002 84	
Masys ym. [14]						2.002 479	

<sup>1</sup> NEVPT2 antoi aktiiviavaruudelle CAS(4,4) perustilaksi singletin, jonka takia  $\mathbf{g}$ -tensoria ei laskettu NEVPT2-tasolla.

tävä tulos.

CASSCF-menetelmän etuna DFT:hen nähden on sen tapa huomioida elektronikorrelaatio, minkä ansiosta tulosten voidaan olettaa paranevan systemaattisesti aktiiviavaruuden kasvaessa. Kun verrataan CASSCF-tuloksia tiheysfunktionaaliteorian mukaisiin tuloksiin, nähdään, että  $\mathbf{g}$ -tensorin DFT-tulokset vaihtelevat enemmän mallin ja kantajoukon välillä verrattuna CASSCF-tuloksiin, jotka pysyvät lähes samana. CASSCF-tasolla tulosten muuttumattomuus johtunee liian pienistä aktiiviavaruuksista ja suuremman mallin tapauksessa liian pienestä kantajoukosta, minkä takia mallin muuttuminen muilta osin ei näy tuloksissa riittävän selkeästi. DFT-teorian mukaisissa tuloksissa  $\mathbf{g}$ -tensorin mittarigorippuvuuden vaikutus todettiin suuremmaksi kuin elektronikorrelaatiota kuvaavan funktionaalin. CASSCF-teorian tasolla riippuvuus mittarigosta on hyvin pieni, minkä takia GIAO-orbitaaleja ei ole otettu käyttöön ORCA-ohjelmistossa CASSCF-tasolla [63]. ORCA laskee CASSCF-tasolla  $\mathbf{g}$ -tensorin QDPT-teorian (quasi-restricted perturbation theory) avulla, missä  $\mathbf{g}$ -tensori lasketaan Zeeman-energiatilojen välisen energiaeron toisena derivaattana magneettikentän karteesisen komponenttien suhteen [64]. Vektoripotentiaalin mittarigo sijoitetaan CASSCF-menetelmässä elektronivaraustiheyden keskelle.



Kuva 5.2: Taulukon 5.2 mukaiset  $g$ -tensorin pääkomponentit CASSCF-teorian tasolla laskettuna pienen ja suuren klusterin malleilla. Viimeinen kohta on kokeellinen arvo viitteestä [23] ja katkoviivat ovat kokeellisen arvon virherajojen antama vaihteluväli.

## 5.2 Nollakenttäsilpouman laskut

Kun tarkastellaan DFT ja CASSCF -teorioiden mukaisia  $D$ -tensorituloksia taulukosta 5.3, havaitaan, että kaikilla menetelmillä spin-spin -kontribuutio aiheuttaa suuremman vaikutuksen kokonaisuuteen verrattuna spin-ratakontribuutioon, mikä on aiemman kokemuksen perusteella odotettu tulos. CASSCF-tasolla käytännössä koko  $D$ -tensori syntyy spin-spin -osasta, kun taas DFT-tasolla spin-rataosalla on suurempi merkitys, joka pienentää kokonaisefektiä. Taulukossa olevaa arvoa  $E/D$  voidaan pitää  $D$ -tensorin symmetriaa kuvaavana parametrinä, sillä  $C_{3v}$ -symmetrisellä systeemillä  $E = 0$  [19], minkä perusteella kaikilla menetelmillä symmetriaa voidaan pitää hyvällä tarkkuudella oikeana.

Kuvassa 5.3 on nähtävillä, että DFT-tasolla PBE-funktionaali antaa pienempiä  $D$ :n ja  $D_{SS}$ :n arvoja kantajoukosta ja klusterin koosta riippumatta. Spin-rataosassa puolestaan PBE-funktionaalilla saadaan itseisarvoltaan hieman suurempia arvoja, kuten taulukosta 5.3 nähdään, mikä tekee PBE-funktionaalin spin-ratatermistä hieman merkittävämmän verrattuna PBE0-funktionaalin mukaisiin tuloksiin. Spin-spin -osassa funktionaalien välinen ero on suurempi, mikä on ymmärrettävää, sillä tässä systeemissä se on teorian mukaan johtava kontribuutio. Lisäksi PBE0-funktionaalilla päästään odotetusti lähemmäksi kokeellisia tuloksia, sillä yleisesti hybridifunktio-



Taulukko 5.3:  $D$ -tensorin  $D$ -arvon [yhtälö (3.12)] spin-spin- (SS) sekä spin-ratakontribuutiot (SOC) ja niiden summa DFT- ja CASSCF-teorioiden avulla laskettuna molemmille klusterimalleille yksikössä  $\text{cm}^{-1}$ . Viimeisessä sarakkeessa esiintyvä  $E$  on määritelty yhtälössä (3.13). Kaikissa laskuissa terminointi-vedyt ovat kuvattu SVP-kantajoukolla. Pienelle klusterille on käytetty TZVP sekä SVP -kantajoukkoja ja suuremmalle klusterille SVP-kantajoukkoa. Kaikkien aiempien laskennallisten töiden tulokset ovat DFT-PBE -teorian tasolla laskettuja.

Klusteri	Menetelmä	Kantajoukko	$D_{SS}$	$D_{SOC}$	$D$	$E/D$
<b>DFT</b>						
C44	PBE0	TZVP+SVP	0.0806	−0.0202	0.0605	0.0002
C44	PBE	TZVP+SVP	0.0725	−0.0258	0.0467	0.0006
C44	PBE0	SVP	0.0822	−0.0047	0.0775	0.0000
C44	PBE	SVP	0.0736	−0.0055	0.0681	0.0000
C165	PBE0	SVP	0.0837	−0.0058	0.0778	0.0000
C165	PBE	SVP	0.0746	−0.0071	0.0675	0.0000
<b>CASSCF</b>						
C44	CAS(4,4) <sup>1</sup>	TZVP+SVP	0.0944	0.0001	0.0945	0.0000
C44	CAS(6,5)	TZVP+SVP	0.0874	0.0001	0.0875	0.0000
	+NEVPT2	TZVP+SVP	0.0871	0.0004	0.0875	0.0000
C44	CAS(6,7)	TZVP+SVP	0.0771	0.0005	0.0776	0.0015
C44	CAS(6,8)	TZVP+SVP	0.0729	0.0002	0.0731	0.0009
C44	CAS(4,4)	SVP	0.0966	0.0001	0.0967	0.0000
C165	CAS(4,4)	SVP	0.0950	0.0001	0.0951	0.0000
C165	CAS(6,5)	SVP	0.0906	0.0001	0.0908	0.0000
<b>Aiemmat kokeelliset tutkimukset</b>						
Steele ym. [27]					0.0959	
Yavkin ym. [26]					0.0957	
Felton ym. [23]					0.0958	
He ym. [24]					0.0961	
<b>Aiemmat laskennalliset tutkimukset</b>						
Peng ym. [15] <sup>2</sup>					0.1028	
Biktagirov ym. [17] <sup>3</sup>			0.1028			
Biktagirov ym. [17] <sup>4</sup>			0.0948			
Biktagirov ym. [17] <sup>5</sup>			0.0946			
Seo ym. [19] <sup>6</sup>					0.1011	
Seo ym. [19] <sup>7</sup>					0.0967	
Ivady ym. [7] <sup>8</sup>					0.0947	
Falk ym. [18] <sup>8</sup>					0.0952	

<sup>1</sup> NEVPT2-korjaus antoi perustilaksi singletin, jonka takia  $D$ -tensoria ei ole NEVPT2-tasolla.

<sup>2</sup> Laskennallinen tulos 216 atomia sisältävälle supercellille norm-conserving -pseudopotentiaalien avulla.

<sup>3</sup> 512-atomisella supercellillä ja PAW-pseudopotentiaaleilla laskettu tulos.

<sup>4</sup> 86 hiiliatomia sisältävälle klusterimallille laskettu tulos kantajoukolla def2-TZVP.

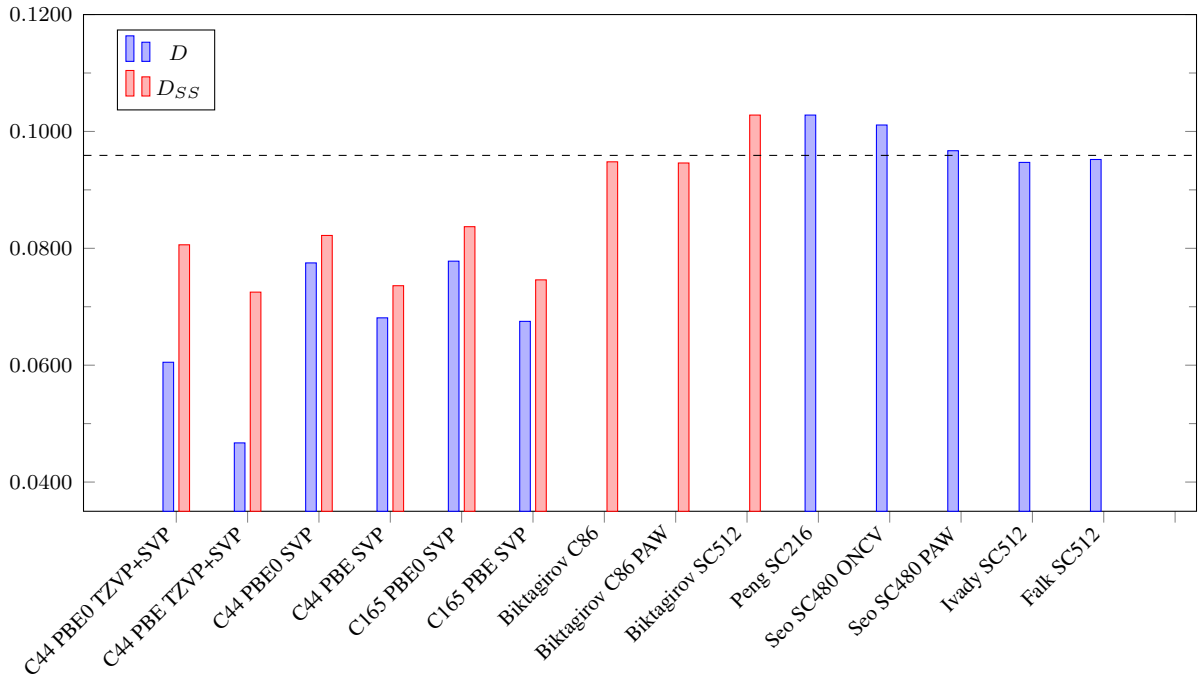
<sup>5</sup> Periodisesti PAW-pseudopotentiaaleilla laskettu tulos 86 hiiltä sisältävälle klusterille, joka on sijoitettu 30 bohria suuntaansa olevaan tyhjiöön.

<sup>6</sup> ONCV-pseudopotentiaalien avulla laskettu tulos 480 atomia sisältävälle supercellille.

<sup>7</sup> PAW-pseudopotentiaaleilla laskettu tulos 480-atomiselle supercellille.

<sup>8</sup> 512-atomiselle supercellille PAW-pseudopotentiaalien avulla saatu tulos.

naalit pystyvät kuvaamaan elektronikorrelaatiota suhteellisen hyvin tuloksin. Näin ollen PBE0-



Kuva 5.3: Taulukon 5.3 mukaiset  $D$ -tensorin  $D$ -arvot (sekä spin-spin että spin-rata -osat), ja spin-spin -osat DFT-teorian mukaisesti laskettuna pienelle ja suurelle klusterille. Kuvaan on piirretty katkoviivalla kokeellisten tulosten keskiarvo, sillä kokeelliset tulokset ovat  $0.0004 \text{ cm}^{-1}$  sisällä toisistaan.

funktionaalin avulla pystytään kuvaamaan DFT-tasolla NV-defektin  $D$ -tensori paremmin verrattuna PBE-funktionaaliin.

Kun verrataan pienemmän klusterin DFT-teorian mukaista spin-ratakontribuutiota TZVP ja SVP -kantajoukoilla laskettuna, nähdään taulukosta 5.3, että TZVP-kannalla funktionaalien välinen ero on selvästi suurempi, mikä tekee elektronikorrelaatiosta merkittävämmän paremmalla kantajoukolla. Näin ollen pienempi kantajoukko ei pysty pienellä mallilla tuomaan riittävän hyvin esiin elektronikorrelaation merkitystä DFT-teorian tasolla vähentäen käytetyn funktionaalin merkitystä. Pienellä mallilla SVP-kantajoukolla spin-rataosan merkitys on selvästi pienempi verrattuna TZVP-kantajoukolla saatuun tulokseen, mikä luultavasti johtuu pienen kantajoukon ja pienen mallin synnyttämien virheiden kumoutumisesta. Tämän takia suurempi kantajoukko on tarpeellinen luotettavien tulosten saavuttamiseksi.

Kun tarkastellaan  $D$ -tensorin spin-spin -osaa, kuvasta 5.3 on selvästi nähtävillä, että kummallakaan funktionaalilla kantajoukko tai klusterin koko ei näytä vaikuttavan juurikaan tulokseen. Spin-ratakontribuutioon peilaamalla on oletettavaa, että pienen klusterin mallissa SVP-kannalla tapahtuu myös spin-spin -kontribuutiossa virheiden kumoutumista, minkä takia tätä tulosta ei voida pitää luotettavana. Pienen klusterin TZVP-kantajoukolla saadun tuloksen spin-spin -osa on hyvin samankaltainen suuremman klusterin SVP-kantajoukolla saadun tuloksen kanssa. Kuitenkin pienessä klusterissa tapahtuva reunaefekti lienee hyvin merkittävä, minkä takia pienen klusterin tulos ei ole luotettava. Lisäksi spin-rataosassa pienempi malli tuo selkeästi enemmän virhettä, minkä takia kokonaisuutta ajatellen pieni klusteri ei ole riittävän suuri malli  $D$ -tensorin kuvaamiseen, mikä on ymmärrettävää myös pienen klusterin spintihyden (kuva 4.7) perusteel-

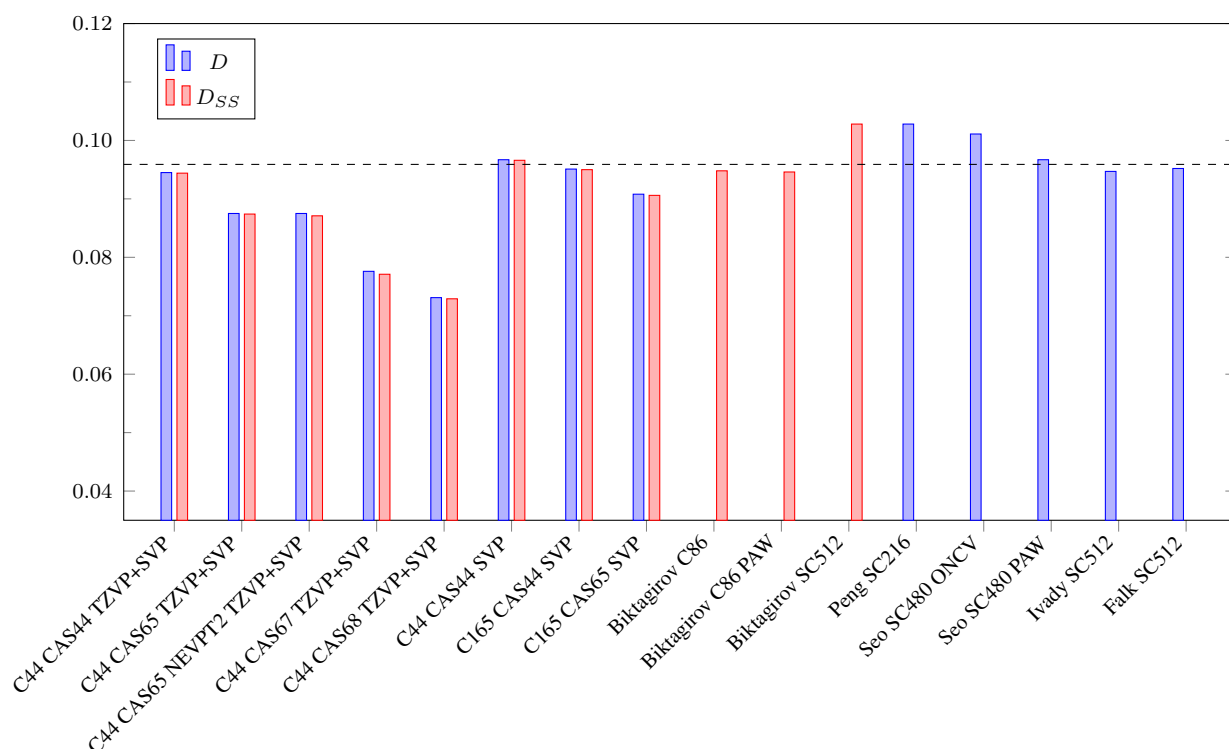
la. Suuremmassa mallissa käytetty SVP-kantajoukko on pieni, mikä aiheuttaa virhettä tulokseen. Näin ollen suurempi malli yhdessä suuremman kantajoukon kanssa on tarpeellinen  $D$ -tensorin mallintamisessa.

Kuten kuvasta 5.3 nähdään, tässä työssä tiheysfunktionaaliteorian mukaiset tulokset  $D$ -tensorin osalta ovat selkeästi pienempiä verrattuna aikaisempiin laskennallisiin töihin. Biktagirov ym. [17] ovat laskeneet 86 hiiliatomia sisältävällä klusterimallilla DFT-PBE -teorian tasolla  $D$ -tensorin spin-spin -kontribuution sekä molekyyllaskennan menetelmillä että periodisesti sijoittamalla klusteri kooltaan 30 bohria suuntaansa olevaan tyhjiöön. Molekyyllasku on toteutettu ORCA-laskentakoodilla käyttäen kantajoukkoa def2-TZVP ja periodinen klusterilasku on toteutettu QUANTUM ESPRESSO -koodilla käyttäen kantajoukkona tasoaaltoja. Heidän saamansa tulokset ovat hyvin lähellä kokeellisia arvoja - spin-spin -osan poikkeama kokeellisesta  $D$ -arvosta on suuruusluokkaa  $0.001 \text{ cm}^{-1}$ , kun taas ero tässä työssä saatuihin tuloksiin on myös PBE0-funktionaalilla  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  -suuruusluokkaa molemmilla klustereilla. Biktagirovin ym. saama klusterimallin mukainen tulos on tuotettu def2-TZVP -kantajoukolla suuremmalle klusterille, kuin tässä työssä vastaavalla kantajoukolla laskettu tulos, mikä lieenee yksi tekijä lähempänä kokeellisia arvoja olevan tuloksen saavuttamisessa. Heidän artikkelistaan ei käy yksityiskohtaisesti ilmi muita klusterimallinnuksen parametrejä, jotka mahdollisesti vaikuttavat tulosten erilaisuuteen. Heidän työssään klusterin geometria on optimoitu 216 atomia sisältävän supercellin avulla, kun taas tässä työssä on käytetty huomattavasti suurempaa mallia geometrian optimointiin, mikä voi vaikuttaa tuloksiin. Biktagirovin ym. tutkimuksessa käytetyn klusterin muoto ei myöskään ole tiedossa artikkelin perusteella, mikä voi myös olla yksi tekijä tulosten erilaisuuden selittämiseksi. Kuitenkin heidän työssään on käytetty parempaa TZVP-kantajoukkoa suuremmassa klusterissa, kuin tässä työssä, mikä viittaa SVP-kantajoukon riittämättömyyteen  $D$ -tensorin määrittämisessä.

$D$ -tensori on laskettu myös DFT-PBE -teorian tasolla 512 atomia sisältävälle supercellille periodisilla menetelmillä PAW-pseudopotentiaalien avulla Biktagirovin ym. [17], Ivadyn ym. [7] ja Falkin ym. [18] toimesta, joista kahden jälkimmäisen tulokset ovat hyvin lähellä kokeellisia arvoja Biktagirovin ym. tuloksen ollessa hieman suurempi kokeellisiin tuloksiin verrattuna. Peng ym. [15] ovat puolestaan laskeneet pienemmällä 216 atomia sisältävällä supercellillä ja "norm-conserving" -tyyppisillä pseudopotentiaaleilla  $D$ -tensorin, jonka arvo on lähellä Biktagirovin ym. saamaa tulosta suuremmalle supercellille ollen hieman suurempi verrattuna kokeellisiin tuloksiin. Näiden lisäksi Seo ym. [19] ovat määrittäneet 480 atomia sisältävällä supercell-mallilla  $D$ -tensorin käyttäen ONCV- ja PAW-pseudopotentiaaleja. Heidän tuloksissaan ONCV-tyyppisillä pseudopotentiaaleilla saatu tulos on hieman suurempi verrattuna kokeelliseen arvoon, kun taas PAW-pseudopotentiaaleilla tulos on hyvin lähellä kokeellisia arvoja. Heidän mukaansa PAW-pseudopotentiaaleilla saaduissa tuloksissa tapahtuu todennäköisesti virheiden kumoutumisia, minkä takia he eivät pidä PAW-menetelmillä saatuja tuloksia luotettavina.

### 5.2.1 Nollakenttäsilpouma CASSCF-teorian mukaisesti

Pienelle klusterille tehtiin vertailua aktiiviavaruuden vaikutuksesta systeemin  $D$ -tensoriin, mikä on nähtävillä kuvassa 5.4. Kuvaajasta nähdään, että aktiiviavaruuden kasvaessa  $D$ :n arvo pienenee ja samalla poikkeaa yhä enemmän kokeellisista arvoista, mikä on ristiriitaista, sillä suu-



Kuva 5.4: Taulukon 5.3 mukaiset  $D$ -tensorin  $D$ -arvot sekä spin-spin -osat CASSCF -teorialla laskettuna pienelle ja suurelle klusterille. Katkoviiva kuvaa kokeellisten tulosten keskiarvoa.

remmalla aktiiviavaruudella tulisi saada tarkempi aaltofunktio ja sen myötä parempia tuloksia. Poikkeama johtuu spin-spin -kontribuution pienenemisestä, sillä spin-rataosa on kaikilla aktiiviavaruuksilla käytännössä nolla. Näin ollen pienen klusterin mallilla näyttää siltä, että suuremman aktiiviavaruuden avulla tuotettu aaltofunktio huonontaa tuloksia  $D$ -tensorin osalta. Yksi selittävä tekijä lienee aktiiviavaruuden epäsymmetrisyys miehityksen osalta. Jos yksinkertaisesti miehittetyt orbitaalit ajatellaan omaksi ryhmäkseen symmetrian tarkastelun ulkopuolelle, aktiiviavaruudella CAS(4,4) on yksi miehitetty ja yksi miehittämätön orbitaali, ja aktiiviavaruudella CAS(6,8) on kaksi miehittyä ja neljä miehittämätöntä orbitaalia. Aktiiviavaruudella CAS(6,5) on puolestaan yksi miehitetty orbitaali enemmän, kun taas CAS(6,7):lla yksi miehittämätön. Tarkastelemalla näiden kahden aktiiviavaruuden eroa kuvaajasta 5.4, huomataan, että CAS(6,5):n mukainen tulos poikkeaa vähemmän miehitykseltään symmetrisen aktiiviavaruuden tuloksesta verrattuna CAS(6,7):n tulokseen. Tämän perusteella suurempi lukumäärä miehittämättömiä orbitaaleja näyttää vaikuttavan tuloksiin enemmän, mitä tukee myös aktiiviavaruuden CAS(6,8) tulos. Suuremmalla klusterilla on kuvassa 5.4 havaittavissa samanlainen trendi kahden pienimmän aktiiviavaruuden osalta, mikä viittaa myös epäsymmetrisen aktiiviavaruuden olevan huono tämän systeemin  $D$ -tensorin kuvaamiseen.

Tarkastelemalla pienimmän aktiiviavaruuden tulosta taulukosta 5.3, havaitaan, että mallin koko ei vaikuta juurikaan tulokseen. Lisäksi pienen klusterin pelkällä SVP-kantajoukolla saatu vertailutulos on hyvin samankaltainen muiden pienimmän aktiiviavaruuden tulosten kanssa, mutta tässä oletettavasti tapahtuu pienen mallin ja kantajoukon aiheuttamien virheiden kumoutumis-

ta, minkä takia suuremmalla mallilla olisi tärkeä päästä tutkimaan kantajoukon vaikutusta. Myös aktiiviavaruuden CAS(6,5) mukainen tulos on hyvin samankaltainen molempien mallien välillä, mutta suuremmalla mallilla ero CAS(4,4)-aktiiviavaruuteen on hieman pienempi. Tulosten perusteella suurempi klusteri parantaa  $D$ -tensorin tuloksia CASSCF-teorian tasolla.

Toisen kertaluvun häiriöteoriaan perustuva NEVPT2-korjaus onnistuttiin tekemään pienen klusterin mallilla kahdelle pienimmälle aktiiviavaruudelle. Näistä CAS(4,4):llä korjaus muutti systeemin perustilan tripletistä singletiksi, mikä on väärä  $NV^-$ -keskuksen perustila. Tämä viittaa siihen, että ilman NEVPT2-korjausta aktiiviavaruudella CAS(4,4) tapahtuu pienellä klusterilla aktiiviavaruuden ja mallin pienuudesta johtuvien virheiden kumoutumisia ja näin ollen tulosta ei voida pitää luotettavana. Aktiiviavaruudella CAS(6,5) NEVPT2-korjaus antoi oikean perustilan, mutta tuloksissa ei tapahtunut juurikaan muutosta. Ainoa ero on todella pieni magnitudin siirtyminen spin-spin -kontribuutiolta spin-ratakontribuutiolle, mutta muutos on niin pieni, että se voidaan selittää numeerisilla epätarkkuuksilla. Aktiiviavaruuden CAS(6,5) tulosten mukaan NEVPT2-korjaus ei ole välttämätön  $NV$ -defektin  $D$ -tensorin kuvaamisessa CASSCF-teorian tasolla. Toisaalta suuremmilla aktiiviavaruuksilla korjauksen merkitys voi kasvaa, mutta tätä ei pystytty tutkimaan tässä työssä laskennan raskaudesta johtuen.

Merkittävä ero DFT- ja CASSCF-tuloksissa näkyy spin-rataosassa, joka DFT-tasolla on aina negatiivinen, kun taas CASSCF-tasolla likimain nolla. DFT-funktionaaleista PBE0:aa pidetään yleensä parempana ja sillä saadaan myös itseisarvoltaan pienempi spin-ratakontribuutio. DFT-teoriaan verrattuna CASSCF-teorian erilainen tapa kuvata elektronikorrelaatio näyttää vaikuttavan  $D$ -tensorin spin-ratakontribuution merkitykseen kokonaisuutta ajatellen, etenkin pienemmällä mallilla. Taulukosta 5.3 nähdään myös, että molemmilla malleilla CASSCF-tasolla spin-spin -kontribuutio on PBE0-funktionaalilla saatuja tuloksia suurempi pienen klusterin aktiiviavaruuksia CAS(6,7) ja CAS(6,8) lukuunottamatta. Näin ollen elektronikorrelaation kuvaaminen CASSCF-teorian tasolla näyttää tuottavan lähempänä kokeellista arvoa olevia tuloksia sopivilla aktiiviavaruuksilla. Toisaalta lähimpänä kokeellista arvoa olevat tulokset saatiin pienimmällä aktiiviavaruudella, mikä voi sisältää virheiden kumoutumista aktiiviavaruuden, mallin koon ja kantajoukon pienuuden johdosta.

# Luku 6

## Johtopäätökset

Tässä työssä tutkittiin laskennallisesti nanotimantissa esiintyvän negatiivisesti varatun  $NV^-$ -keskuksen EPR-parametreista  $g$ - ja  $D$ -tensoreita tiheysfunktionaali- ja CASSCF-teorioiden avulla. Monet aikaisemmat laskennalliset tutkimukset perustuvat periodiseen malliin ja PAW-pseudopotentiaalien käyttöön tiheysfunktionaaliteorian tasolla. PAW-menetelmä sisältää kuitenkin luultavasti virheitä, jotka kumoavat toisiaan, eikä niiden avulla laskettuja tuloksia voida pitää täysin luotettavina [19]. Näin ollen muiden menetelmien käyttö on tärkeää  $NV$ -defektin magneettisten ominaisuuksien määrittämisessä. Eräs mahdollisuus on käyttää periodista mallia yhdessä toisentyyppisten pseudopotentiaalien kanssa. Kokonaan toinen lähestymistapa on käyttää tämän tutkimuksen kaltaista klusterimallinnusta, minkä avulla voitaisiin löytää sopiva malli ja teorian taso  $NV$ -defektin magneettisten ominaisuuksien laskennallista määrittystä varten.

Tässä tutkimuksessa havaittiin, että pienen klusterin mallilla tuloksissa esiintyy epävarmuutta sekä DFT- että CASSCF-teorioiden tasolla, mitkä näkyvät etenkin  $D$ -tensorin tuloksissa. DFT-tasolla spin-ratakontribuutiosta syntyy merkittävä virhe pienen klusterin mallilla, mutta tästä huolimatta spin-spinkontribuutio pystytään kuvaamaan pienelläkin mallilla suhteellisen tarkasti. CASSCF-tasolla puolestaan pienellä mallilla ja pienillä aktiiviavaruuksilla on havaittavissa virheiden kumoutumista, mikä tekee tuloksista epävarmoja. Mallin riittämättömyys tulee esiin myös  $g$ -tensorin tuloksissa. Riittävän hyvällä kantajoukolla ja GIAO-orbitaalien avulla pystytään  $g$ -tensori kuvaamaan DFT-tasolla suhteellisen hyvin, mutta tuloksissa tapahtuneen virheiden kumoutumisia eikä niitä voida pitää luotettavina. Pienen mallin koko ei ole riittävä peittämään  $NV$ -defektin spintiheytttä, minkä takia suurempien mallien käyttö on tarpeen, mikä on yhtenevä tulos aiempien tutkimusten kanssa [14, 16]. Tässä työssä suurempaa klusteria ei pystytty kunnolla hyödyntämään, sillä sen avulla laskenta muuttuu todella raskaaksi. Tiheysfunktionaaliteorian perusteella suuremmalla mallilla  $g$ -tensori ei ole yhtä riippuvainen valitusta mittaorigosta käytettäessä pientä kantajoukkoa. Jatkotutkimuksia ajatellen olisi tärkeää löytää sopiva malli, jolla pystytään kuvaamaan  $NV$ -defektin EPR-parametrit, mutta myös saadaan koko pidettyä laskennallisesti käyttökelpoisena. Viitteitä tällaiseen klusteriin on Biktagirovin ym. [17] ja Masyksen ym. [16] tekemissä aiemmissa töissä. Koon lisäksi klusterimallin muoto olisi hyvä ottaa huomioon, jotta  $NV$ -defektin  $C_{3v}$ -symmetria saataisiin huomioitua mahdollisimman hyvin. Näiden vaatimusten huomioiminen johtanee erimuotoisten ja -kokoisten klustereiden käyttöön.

Tiheysfunktioaaliteorian tasolla tässä työssä käytettiin ainoastaan kahta eri vaihto-korrelaatiofunktioaalialia, minkä takia kattavaa selvitystä funktioaalien vaikutuksesta EPR-parametreihin ei tämän työn puitteissa saatu.  $g$ -tensorin osalta näyttää siltä, että hybridifunktioaalien käyttö ei ole yhtä merkittävä tekijä verrattuna mittaorigon valintaan.  $D$ -tensorilla puolestaan funktioaalien merkitys on suurempi hybridifunktioaalien antaessa lähempänä kokeellista arvoa olevia tuloksia. Sekä  $g$ - että  $D$ -tensorit jäävät DFT-tasolla kokeellista arvoa pienemmiksi, minkä takia myös muita vaihto-korrelaatiofunktioaaleja olisi tärkeä käyttää optimaalisen funktioaalien löytämiseksi.

CASSCF-teorian tasolla  $g$ -tensori saatiin käytännössä pallosymmetriseksi tässä tutkimuksessa eikä sen riippuvuutta käytettyyn aktiiviavaruuteen ole havaittavissa.  $D$ -tensorin tulokset antavat viitteitä siihen, että aktiiviavaruuden symmetria miehityksen osalta on tärkeässä osassa tässä systeemissä. Näin ollen uusia aktiiviavaruuksia kokeiltaessa olisi tärkeä kiinnittää huomiota siihen, että aktiiviavaruuksissa on yhtä monta miehitettyä ja miehittämätöntä orbitaalia. Orbitaalimiehitykseltään symmetrisillä suuremmilla aktiiviavaruuksilla voitaisiin mahdollisesti päästä myös  $g$ -tensorin osalta kohti oletettua sylinterisymmetristä tensoria, mistä ei toistaiseksi ole yksiselitteistä varmuutta kokeellisten tulosten osalta. Orbitaalikuvista (kuva 4.8) voidaan kuitenkin huomata, että esimerkiksi aktiiviavaruudella CAS(8,8) pieni klusteri jää liian pieneksi, sillä kuvassa olevat orbitaalit 147 ja 148 sijoittuvat osittain terminointivedyille. Tämän takia suuremmilla symmetrisillä aktiiviavaruuksilla myös suurempi malli olisi tarpeellinen. Pienen klusterin mallilla tehty NEVPT2-korjaus ei tämän tutkimuksen puitteissa tuo lisäinformaatiota CASSCF-tasolla laskettuihin ominaisuuksiin. Toisaalta NEVPT2-korjaus onnistuttiin tekemään ainoastaan kahdelle pienimmälle aktiiviavaruudelle pienen klusterin mallilla, minkä takia olisi tärkeää pystyä käyttämään sitä suuremmilla symmetrisillä aktiiviavaruuksilla ja suuremmalla mallilla. Kuitenkin nämä ovat laskennallisesti todella raskaita, minkä takia niiden toteuttaminen on hyvin haastavaa.

NV-defektin EPR-parametrejä onnistuttiin tämän työn puitteissa mallintamaan kohtuullisella tarkkuudella. Tiheysfunktioaaliteorian avulla saatiin lähempänä kokeellisia arvoja olevia tuloksia  $g$ -tensorille, mutta  $D$ -tensorin tuottamisessa CASSCF-teoria näytti toimivan paremmin. Lisää työtä kuitenkin tarvitaan tämän systeemin ominaisuuksien ymmärtämiseksi, jotta mielenkiintoisen systeemin EPR-parametrit tulisivat ymmärretyiksi ja sen myötä mahdollisia sovelluksia pystyttäisiin valmistamaan. Tällä hetkellä negatiivisesti varattu NV-keskus on yksi potentiaalisimmista systeemeistä luomaan kvanttiteknologian läpimurtoa tulevaisuudessa.

# Kirjallisuutta

- [1] R. Schirhagl, K. Chang, M. Loretz ja C. L. Degen. “Nitrogen-vacancy centers in diamond: Nanoscale sensors for physics and biology”. *Annual Review of Physical Chemistry*, 65, 83–105, (2014).
- [2] S. Pezzagna, B. Naydenov, F. Jelezko, J. Wrachtrup ja J. Meijer. “Creation efficiency of nitrogen-vacancy centres in diamond”. *New Journal of Physics*, 12(6), 065017–065025, (2010).
- [3] C. E. Dreyer, A. Alkauskas, J. L. Lyons, A. Janotti ja C. G. Van de Walle. “First-principles calculations of point defects for quantum technologies”. *Annual Review of Materials Research*, 48, 1–26, (2018).
- [4] I. Aharonovich, D. Englund ja M. Toth. “Solid-state single-photon emitters”. *Nature Photonics*, 10(10), 631–641, (2016).
- [5] G. Balasubramanian, I. Chan, R. Kolesov, M. Al-Hmoud, J. Tisler *et al.* “Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions”. *Nature*, 455(7213), 648–651, (2008).
- [6] V. M. Acosta, E. Bauch, M. P. Ledbetter, A. Waxman, L.-S. Bouchard *et al.* “Temperature dependence of the nitrogen-vacancy magnetic resonance in diamond”. *Physical Review Letters*, 104(7), 070801–070805, (2010).
- [7] V. Ivády, T. Simon, J. R. Maze, I. Abrikosov ja A. Gali. “Pressure and temperature dependence of the zero-field splitting in the ground state of NV centers in diamond: A first-principles study”. *Physical Review B*, 90(23), 235205–235213, (2014).
- [8] C.-C. Fu, H.-Y. Lee, K. Chen, T.-S. Lim, H.-Y. Wu *et al.* “Characterization and application of single fluorescent nanodiamonds as cellular biomarkers”. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(3), 727–732, (2007).
- [9] J. Keeler. *Understanding NMR spectroscopy*. John Wiley & Sons, (2011).
- [10] H. Mamin, M. Kim, M. Sherwood, C. Rettner, K. Ohno *et al.* “Nanoscale nuclear magnetic resonance with a nitrogen-vacancy spin sensor”. *Science*, 339(6119), 557–560, (2013).



- [11] T. Staudacher, F. Shi, S. Pezzagna, J. Meijer, J. Du *et al.* “Nuclear magnetic resonance spectroscopy on a (5-nanometer)<sup>3</sup> sample volume”. *Science*, 339(6119), 561–563, (2013).
- [12] C. Degen. “Scanning magnetic field microscope with a diamond single-spin sensor”. *Applied Physics Letters*, 92(24), 243111–243115, (2008).
- [13] J. A. Weil ja J. R. Bolton. *Electron paramagnetic resonance: Elementary theory and practical applications*. John Wiley & Sons, (2007).
- [14] Š. Masys, Z. Rinkevicius ja J. Tamulienė. “On the magnetic properties of nanodiamonds: Electronic g-tensor calculations”. *The Journal of Chemical Physics*, 151(4), 044305–044317, (2019).
- [15] Z. Peng, T. Biktagirov, F. H. Cho, U. Gerstmann ja S. Takahashi. “Investigation of near-surface defects of nanodiamonds by high-frequency EPR and DFT calculation”. *The Journal of Chemical Physics*, 150(13), 134702–134710, (2019).
- [16] Š. Masys, Z. Rinkevicius ja J. Tamulienė. “Electronic g-tensors of nanodiamonds: Dependence on the size, shape, and surface functionalization”. *The Journal of Chemical Physics*, 151(14), 144305–144319, (2019).
- [17] T. Biktagirov, W. G. Schmidt ja U. Gerstmann. “Calculation of spin-spin zero-field splitting within periodic boundary conditions: Towards all-electron accuracy”. *Physical Review B*, 97(11), 115135–115143, (2018).
- [18] A. L. Falk, P. V. Klimov, B. B. Buckley, V. Ivády, I. A. Abrikosov *et al.* “Electrically and mechanically tunable electron spins in silicon carbide color centers”. *Physical Review Letters*, 112(18), 187601–187607, (2014).
- [19] H. Seo, H. Ma, M. Govoni ja G. Galli. “Designing defect-based qubit candidates in wide-gap binary semiconductors for solid-state quantum technologies”. *Physical Review Materials*, 1(7), 075002–075013, (2017).
- [20] W. Kohn ja L. J. Sham. “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”. *Physical Review*, 140(4A), A1133–A1138, (1965).
- [21] S. Patchkovskii ja G. Schreckenbach. “Calculation of EPR g-tensors with density functional theory”. Teoksessa M. Kaupp, M. Bühl ja V. G. Malkin, toimittajat, “Calculation of NMR and EPR parameters. Theory and Applications”, 505–532. WILEY-VCH.
- [22] P. Siegbahn, A. Heiberg, B. Roos ja B. Levy. “A comparison of the super-CI and the newton-raphson scheme in the complete active space SCF method”. *Physica Scripta*, 21(3-4), 323–327, (1980).
- [23] S. Felton, A. Edmonds, M. Newton, P. Martineau, D. Fisher *et al.* “Hyperfine interaction in the ground state of the negatively charged nitrogen vacancy center in diamond”. *Physical Review B*, 79(7), 075203–075211, (2009).

- [24] X.-F. He, N. B. Manson ja P. T. Fisk. “Paramagnetic resonance of photoexcited N-V defects in diamond. I. level anticrossing in the  $^3A$  ground state”. *Physical Review B*, 47(14), 8809–8822, (1993).
- [25] J. Loubser ja J. van Wyk. “Electron spin resonance in the study of diamond”. *Reports on Progress in Physics*, 41(8), 1201–1248, (1978).
- [26] B. Yavkin, G. Mamin ja S. Orlinskii. “High-frequency pulsed ENDOR spectroscopy of the NV- centre in the commercial HPHT diamond”. *Journal of Magnetic Resonance*, 262, 15–19, (2016).
- [27] L. Steele, M. Lawson, M. Onyszczak, B. Bush, Z. Mei *et al.* “Optically detected magnetic resonance of nitrogen vacancies in a diamond anvil cell using designer diamond anvils”. *Applied Physics Letters*, 111(22), 221903–221910, (2017).
- [28] P. W. Atkins ja R. S. Friedman. *Molecular quantum mechanics*. 5 painos. Oxford University Press, (2011).
- [29] W. Koch ja M. C. Holthausen. *A chemist’s guide to density functional theory*. 2 painos. WILEY-VCH, (2001).
- [30] J. Pople ja R. Nesbet. “Self-consistent orbitals for radicals”. *The Journal of Chemical Physics*, 22(3), 571–572, (1954).
- [31] E. Aprà. *Hartree-Fock treatment of spin-polarized crystals*, 101–112. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, (1996).
- [32] F. Jensen. *Introduction to computational chemistry*. John Wiley & Sons, (2007).
- [33] C. Møller ja M. S. Plesset. “Note on an approximation treatment for many-electron systems”. *Physical Review*, 46(7), 618–622, (1934).
- [34] P. Hohenberg ja W. Kohn. “Inhomogeneous electron gas”. *Physical Review*, 136(3B), B864–B871, (1964).
- [35] J. P. Perdew, K. Burke ja M. Ernzerhof. “Generalized gradient approximation made simple”. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868, (1996).
- [36] C. Adamo ja V. Barone. “Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model”. *The Journal of Chemical Physics*, 110(13), 6158–6170, (1999).
- [37] C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Evangelisti, T. Leininger ja J.-P. Malrieu. “Introduction of n-electron valence states for multireference perturbation theory”. *The Journal of Chemical Physics*, 114(23), 10252–10264, (2001).

- [38] R. M. Martin. *Electronic structure: Basic theory and practical methods*. Cambridge University Press, (2004).
- [39] J. R. Yates ja C. J. Pickard. “Computations of magnetic resonance parameters for crystalline systems: Principles”. Teoksessa R. Harris ja R. Wasylishen, toimittajat, “eMagRes”, Wiley Online Library, (2008).
- [40] D. Hamann, M. Schlüter ja C. Chiang. “Norm-conserving pseudopotentials”. *Physical Review Letters*, 43(20), 1494–1497, (1979).
- [41] D. Vanderbilt. “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism”. *Physical Review B*, 41(11), 7892–7895, (1990).
- [42] F. Neese ja M. L. Munzarová. “Historical aspects of EPR parameter calculations”. Teoksessa M. Kaupp, M. Bühl ja V. G. Malkin, toimittajat, “Calculation of NMR and EPR parameters. Theory and Applications”, 21–32. Wiley Online Library, (2004).
- [43] G. H. Lushington. “The effective spin hamiltonian concept from a quantum chemical perspective”. Teoksessa M. Kaupp, M. Bühl ja V. G. Malkin, toimittajat, “Calculation of NMR and EPR parameters. Theory and Applications”, 33–41. Wiley Online Library, (2004).
- [44] F. London. “The quantic theory of inter-atomic currents in aromatic combinations”. *Journal de Physique et Le Radium*, 8(10), 397–409, (1937).
- [45] R. Ditchfield. “Self-consistent perturbation theory of diamagnetism: I. a gauge-invariant LCAO method for NMR chemical shifts”. *Molecular Physics*, 27(4), 789–807, (1974).
- [46] F. Neese. “Zero-field splitting”. Teoksessa M. Kaupp, M. Bühl ja V. G. Malkin, toimittajat, “Calculation of NMR and EPR parameters. Theory and Applications”, 541–564. WILEY-VCH, (2004).
- [47] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car *et al.* “QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials”. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39), 395502–395521, (2009).
- [48] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli *et al.* “Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso”. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46), 465901–465969, (2017).
- [49] F. Neese. “The ORCA program system”. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2(1), 73–78, (2012).
- [50] F. Neese. “Software update: The ORCA program system, version 4.0”. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 8(1), e1327–e1333, (2018).

- [51] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich ja H. Krieg. “A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu”. *The Journal of Chemical Physics*, 132(15), 154104–154123, (2010).
- [52] T. Yamanaka, S. Morimoto ja H. Kanda. “Influence of the isotope ratio on the lattice constant of diamond”. *Physical Review B*, 49(14), 9341–9343, (1994).
- [53] A. Gali, M. Fyta ja E. Kaxiras. “Ab initio supercell calculations on nitrogen-vacancy center in diamond: Electronic structure and hyperfine tensors”. *Physical Review B*, 77(15), 155206–155218, (2008).
- [54] J. A. Larsson ja P. Delaney. “Electronic structure of the nitrogen-vacancy center in diamond from first-principles theory”. *Physical Review B*, 77(16), 165201–165209, (2008).
- [55] P. Delaney ja J. Larsson. “Small cluster model of the NV centre in diamond”. *Physics Procedia*, 3(4), 1533–1537, (2010).
- [56] J. P. Perdew, M. Ernzerhof ja K. Burke. “Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations”. *The Journal of Chemical Physics*, 105(22), 9982–9985, (1996).
- [57] J. Zheng, X. Xu ja D. G. Truhlar. “Minimally augmented Karlsruhe basis sets”. *Theoretical Chemistry Accounts*, 128(3), 295–305, (2011).
- [58] K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi ja T. Takui. “Quasi-restricted orbital treatment for the density functional theory calculations of the spin–orbit term of zero-field splitting tensors”. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120(49), 9857–9866, (2016).
- [59] N. B. Manson, J. P. Harrison ja M. J. Sellars. “Nitrogen-vacancy center in diamond: Model of the electronic structure and associated dynamics”. *Physical Review B*, 74(10), 104303–104314, (2006).
- [60] C.-K. Lin, Y.-H. Wang, H.-C. Chang, M. Hayashi ja S. Lin. “One- and two-photon absorption properties of diamond nitrogen-vacancy defect centers: A theoretical study”. *The Journal of Chemical Physics*, 129(12), 124714–124724, (2008).
- [61] P. J. Stephens, F. Devlin, C. Chabalowski ja M. J. Frisch. “Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields”. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(45), 11623–11627, (1994).
- [62] T. H. Dunning Jr. “Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen”. *The Journal of Chemical Physics*, 90(2), 1007–1023, (1989).
- [63] F. Neese. “Analytic derivative calculation of electronic g-tensors based on multireference configuration interaction wavefunctions”. *Molecular Physics*, 105(19-22), 2507–2514, (2007).

- [64] D. Ganyushin ja F. Neese. “A fully variational spin-orbit coupled complete active space self-consistent field approach: Application to electron paramagnetic resonance g-tensors”. *The Journal of chemical physics*, 138(10), 104113–104122, (2013).